

SÉRIE A, N° 631.

N° D'ORDRE :

1394.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. E. DARMOIS,

Agrégé des Sciences physiques,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA POLARISATION ROTATOIRE NATURELLE
ET LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19^{bre} janvier 1910 devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,	<i>Président.</i>
HALLER,	} <i>Examineurs.</i>
COTTON,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

RIEA, N° 631.

° D'ORDRE :
1394.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. E. DARMOIS,

Agrégé des Sciences physiques,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA POLARISATION ROTATOIRE NATURELLE
ET LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 ^{juin} ~~janvier~~ 1910, devant la Commission d'Examen.



MM. E. BOUTY, *Président.*
HALLER, {
COTTON, *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KËNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints....	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR HENRI ABRAHAM,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Hommage affectueux et reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LA

POLARISATION ROTATOIRE NATURELLE

ET LA

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE.

INTRODUCTION.

a. La rotation naturelle. — Quand un faisceau lumineux polarisé linéairement traverse un corps isotrope, le plan de polarisation reste fixe; il en est de même quand la lumière traverse un cristal uniaxe biréfringent dans la direction de son axe optique. Cette règle est loin d'être générale; un grand nombre de substances possèdent la propriété de faire tourner le plan de polarisation (pouvoir rotatoire); leur ensemble constitue les corps actifs. Ce sont : 1° des cristaux observés dans la direction d'un axe optique (quartz, cinabre) ⁽¹⁾; 2° des corps organiques solides, liquides ou dissous (essence de térébenthine, sirop de sucre) ⁽²⁾. La lumière émergente reste polarisée linéairement, mais l'azimut de polarisation n'est plus le même à la sortie du corps actif.

(1) ARAGO, *Mém. de l'Institut*, 1811.

(2) BIOT, *Bulletin de la Société philomathique*, 1815.

La rotation est proportionnelle à l'épaisseur traversée ; elle est donc due à une action des particules successives du corps. Le sens de la rotation est indépendant du sens de propagation de la lumière ; un observateur recevant un rayon propagé à travers une colonne d'essence de térébenthine française voit le plan de polarisation tourner de *droite à gauche*. Il en résulte qu'un *retour* du rayon sur lui-même *annule* la rotation.

Dans le cas des cristaux comme le quartz et le cinabre, le pouvoir rotatoire disparaît par fusion, c'est-à-dire en même temps que l'édifice cristallin ; il est donc dû à la structure cristalline (pouvoir rotatoire *cristallin*). Au contraire, pour les corps organiques, le pouvoir rotatoire persiste sous les trois états (sucre d'orge, essence de térébenthine en vapeur) ; il constitue une propriété des molécules mêmes du corps (pouvoir rotatoire *moléculaire*).

La rotation produite par un corps actif dépend, à épaisseur constante, de la longueur d'onde de la lumière incidente ; cette variation constitue la *dispersion rotatoire naturelle* ; la rotation augmente généralement quand la longueur d'onde diminue (dispersion normale). Cette règle est en défaut toutes les fois que le corps présente une absorption sélective (dispersion anormale) ⁽¹⁾ ; le pouvoir rotatoire varie alors rapidement au voisinage d'une bande d'absorption ; dans tous les cas connus, la variation est de *sens différent* de part et d'autre de la bande. Certains corps, comme l'acide tartrique en solution dans l'eau, présentent également la dispersion anormale, sans que ce phénomène semble lié à la présence d'une bande d'absorption, au moins dans le domaine étudié.

b. La rotation magnétique. — Un faisceau lumineux polarisé linéairement traverse une substance transparente

⁽¹⁾ A. COTTON, *Thèse*, 1896 ; *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VIII, p. 347.

placée dans un champ magnétique dont les lignes de force sont parallèles au faisceau. Quand on établit le champ, le plan de polarisation tourne ⁽¹⁾. La rotation a lieu dans le sens des courants d'Ampère pour la généralité des corps (verre, eau, etc.); ces substances sont dites *positives*. Quelques-unes seulement donnent une rotation de sens inverse (*négatives*). Un observateur recevant un rayon propagé dans le sens du champ à travers une substance *positive* voit le plan de polarisation tourner de *droite à gauche*; le sens de rotation est inversé quand le rayon se propage en sens inverse du champ. Il s'ensuit que le sens de rotation est, pour un champ donné, fixe dans l'espace; le *retour* du rayon sur lui-même *double* la rotation.

Dans un champ uniforme, la rotation magnétique est proportionnelle à l'épaisseur traversée; à épaisseur constante, elle est de plus proportionnelle au champ ⁽²⁾, de sorte que, si α est la rotation, on a

$$\alpha = \omega l \mathcal{H},$$

ω est la constante de Verdet, variable avec le corps étudié.

La rotation magnétique dépend de la longueur d'onde de la lumière utilisée; cette variation constitue la *dispersion rotatoire magnétique*. Dans les régions où le corps est transparent, la dispersion est normale; elle cesse de l'être si la substance possède une absorption sélective; dans le voisinage des bandes d'absorption la dispersion est anormale. Deux modes de dispersion complètement différents ont été observés :

1° Les écarts entre la courbe de dispersion rotatoire magnétique du corps absorbant et celle d'un corps trans-

(¹) FARADAY, *Philosophical Transactions*, 1846, p. 1.

(²) VERDET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XL, p. 207.

parent sont de *sens opposés* des deux côtés d'une bande d'absorption. C'est le cas des solutions étudiées par M. Cotton ⁽¹⁾;

2° Les écarts sont de *même sens* des deux côtés; le pouvoir rotatoire magnétique augmente rapidement de chaque côté de la bande. C'est le cas de la vapeur de Na au voisinage des raies D ⁽²⁾.

c. Rotation magnétique des corps actifs. — Que se passe-t-il quand on fait agir un champ magnétique sur un corps naturellement actif ?

Faraday a montré que les rotations se superposent ⁽³⁾. Après avoir décrit le phénomène de la rotation magnétique, découvert et étudié sur le flint lourd, Faraday recherche le pouvoir rotatoire magnétique dans un grand nombre de substances. Il étudie en particulier celles qui présentent la rotation naturelle.

« 2165. D'autres corps que le flint lourd ont la propriété de devenir actifs sous l'action de la force magnétique. Quand ces corps possèdent un pouvoir rotatoire propre, comme c'est le cas de l'huile de térébenthine, du sucre, etc., l'effet de la force magnétique est d'augmenter ou de diminuer leur action spécifique, suivant que la rotation naturelle et la rotation magnétique sont à droite ou à gauche.

» 2187. Dans tous ces cas, la rotation magnétique superposée a été trouvée conforme à la loi générale ⁽⁴⁾ et sans

(1) A. COTTON, *Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique* (*L'Éclairage électrique*, t. VIII, 1896, p. 162 et 199).

(2) MACALUSO et CORBINO, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 548. — Wood, *Phil. Mag.*, octobre 1905.

(3) *Exp. Researches in Electricity*, t. XIX; *Philosophical Transactions*, 1846, p. 1.

(4) Faraday ne connaissait pas encore à cette époque les substances négatives découvertes seulement par Bertin.

relation avec le pouvoir rotatoire propre de la substance.

» 2234. Les corps possédant le pouvoir rotatoire naturel ne semblent pas avoir une tendance (plus ou moins grande) à l'augmentation de ce pouvoir sous l'influence (du champ) magnétique. »

Faraday avait montré que le sens de la rotation magnétique est indépendant du signe de l'activité du corps; les procédés de mesure dont il disposait ne lui permettaient pas d'affirmer que les deux rotations supplémentaires produites par deux champs égaux, mais de sens inverse, sont exactement égales. Dans les mesures que j'ai faites et qui ont porté sur des corps d'activité naturelle assez forte (pinène, limonène), il est impossible de trouver une différence de $2'$ sur des rotations magnétiques de $700'$ et $450'$ (pour la raie verte du mercure), les champs utilisés étant de 600 et 4000 gauss.

On peut donc admettre que la rotation supplémentaire produite par le champ magnétique s'inverse exactement avec le champ. Pour les mesures, il sera indiqué de renverser le sens du champ: on aura ainsi le double de la rotation à mesurer.

Cette rotation supplémentaire est proportionnelle au champ; c'est elle qu'on appellera *rotation magnétique* du corps actif. Elle dépend de la radiation employée; sa variation constitue la dispersion rotatoire magnétique du corps actif.

I. *La règle de Wiedemann* (1851). — Existe-t-il une relation entre les dispersions des deux rotations pour un même corps?

D'après H. Wiedemann ⁽¹⁾, les deux rotations sont proportionnelles. Si l'on fait, pour chaque radiation du

(¹) H. WIEDEMANN, *Ann. de Poggendorf*, t. LXXXII, 1851, p. 215.

spectre le quotient des deux rotations naturelle et magnétique, ce quotient doit être constant.

Les mesures de Wiedemann ont porté sur de l'essence de térébenthine française (lévogyre); elles ont été faites pour les raies de Fraunhofer.

	C.	D.	E.	b.	F.
R_n	$22,5^0$	$29,4^0$	$39,25^0$	$41,1^0$	$48,7^0$
R_m	0,91	1,21	1,61	1,70	2,00
$\frac{R_n}{R_m}$	4,05	4,12	4,10	4,14	4,12

Le quotient conserve donc une valeur à peu près constante; en tenant compte des erreurs d'expérience qui sont considérables (les rotations magnétiques les plus fortes ont été de $2^0,5$), on peut regarder la concordance comme satisfaisante.

Dans le but de démontrer la validité de la règle de Wiedemann, des expériences nouvelles ont été entreprises par Disch (¹). Comme le Mémoire de Disch est le seul qui ait jamais été publié sur la question, nous analyserons ses résultats avec quelques détails.

II. *Expériences de Disch* (1903). — Les mesures ont porté sur sept liquides actifs : trois essences de térébenthine, une essence de citron, une huile de paraffine, le valérienate d'éthyle et le diéthyltartrate. Une série de mesures a été faite également sur le quartz. Disch s'est limité au spectre visible ($656\mu\mu$ à $436\mu\mu$).

Résultats. — Le quartz est le corps qui se rapproche le plus de la loi. Dans les mesures de Disch, le rapport $\frac{R_n}{R_m}$ varie de 5 pour 100 d'un bout à l'autre du spectre, mais la discussion des expériences montre que le désaccord

(¹) J.-A. DISCH, *Dissertation, Fribourg*, 1903; *Ann. der Physik*, n. F., t. XII, 1903, p. 1153.

peut s'expliquer par les erreurs commises sur la rotation magnétique. Au degré de précision des expériences, le quartz suit donc la loi.

Aucun des liquides étudiés ne donne pour $\frac{R_n}{R_m}$ une valeur constante. Ce rapport varie d'une façon continue et systématique du rouge au violet; les variations atteignent 5 pour 100 et 7 pour 100 pour les essences de térébenthine française et allemande, pour l'essence de citron. Pour l'essence de térébenthine américaine, le rapport varie de 4,8 à 11,7. Enfin, pour le diéthyltartrate, la loi n'a plus aucune signification, la rotation naturelle de ce composé passant par un maximum dans l'intervalle utilisé, tandis que la dispersion magnétique reste normale.

Disch met immédiatement à part les deux derniers liquides pour lesquels la loi est manifestement fausse. Le passage suivant est à citer en entier :

« Des anomalies analogues à celles que présentent ces substances ont été découvertes depuis longtemps sur les solutions d'acide tartrique ⁽¹⁾. Biot avait montré que de tels faits devaient se produire toutes les fois qu'un même rayon lumineux traversait, l'un derrière l'autre, deux liquides de rotations inverses et de dispersion différente ⁽²⁾.

(¹) La dispersion du térébenthène américain ne présente aucune anomalie; elle varie dans le même sens d'un bout à l'autre du spectre.

(²) L'essai d'explication attribué ici à Biot est en réalité dû à Arndsen (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LIV, p. 858). Au cours de ses longues recherches sur la polarisation rotatoire (1815-1860), Biot découvrit le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dissous (dans l'eau et les alcools); il remarqua rapidement que le pouvoir rotatoire était variable avec la dilution et que, pour certaines concentrations, la dispersion rotatoire des solutions était anormale. L'acide tartrique droit (dextrogyre en solution dans l'eau) est lévogyre à l'état vitreux pour la lumière rouge. D'autre part, Biot découvrit la grande dispersion rotatoire du camphre et montra que les dissolutions de camphre droit dans l'essence de térébenthine gauche (à dispersion moindre) présentaient la dispersion anormale (*Ann.*, t. XXXVI, p. 405). Les deux cas

Pendant que Biot et quelques autres cherchaient l'explication de la dispersion rotatoire anormale dans la présence de molécules droites et gauches, c'est-à-dire *dans la coexistence des deux antipodes optiques* ⁽¹⁾, des recherches nouvelles ont montré que l'explication devait être cherchée dans le fait que des molécules tournant dans un certain sens sont réunies à des agrégats moléculaires de sens contraire. Comme ces anomalies croissent avec la concentration, et que j'ai étudié mes substances sans dissolvant, c'est-à-dire à la concentration la plus forte, je crois pouvoir expliquer les différences avec la loi de W. à l'aide de cette hypothèse. Nous supposons alors que les molécules actives ont une dispersion naturelle exactement égale à leur dispersion magnétique, c'est-à-dire qu'elles suivent exactement la loi. La dispersion naturelle étant modifiée par les groupements de sens contraire, les substances réelles ne suivront plus la loi.

» Il faut alors supposer que les cinq liquides qui montrent une dispersion normale ne renferment qu'un petit nombre de tels groupements, tandis que les deux substances qui possèdent une dispersion anormale doivent en renfermer un plus grand nombre. Dans le tartrate, les molécules droites sont réunies à des groupes gauches, dans le térébenthène américain à des groupes droits. Il est inutile de parler de représentation graphique puisqu'on ignore si les deux phénomènes s'influencent, s'ils sont du même ordre de grandeur... »

sont analogues ; il était naturel de les rapprocher en supposant la présence dans les solutions d'acide tartrique de deux corps de signe contraire à dispersion différente. Arndsen qui fit cette hypothèse, sans autre raison sérieuse que l'analogie ci-dessus, ne s'explique pas sur la nature de ces deux constituants. Dès cette époque, d'ailleurs, il était admis que les deux acides tartriques avaient exactement le même pouvoir rotatoire pour toutes les couleurs (Biot, *Loc. cit.*, p. 415).

⁽¹⁾ D'après la remarque précédente, cette hypothèse n'a jamais été mise en avant par personne.

» En résumé, de l'examen des huit substances étudiées je crois pouvoir conclure que des corps possédant l'unité optique, c'est-à-dire ne renfermant aucun complexe actif ou inactif doivent suivre la loi de W. Inversement si un corps suit la loi de W., c'est qu'il possède l'unité optique.

» *La loi de W. étant bien établie pourra servir de point de départ aux théoriciens.* »

Les mêmes idées sont résumées dans une Communication insérée aux *Annales de Drude* (t. XII, 1903, p. 153). Après avoir fait remarquer que le quartz suit bien la loi, Disch ajoute :

« Le fait que le quartz est très pur au point de vue de l'activité optique, c'est-à-dire que le quartz droit ne renferme aucune trace de quartz gauche et réciproquement ⁽¹⁾, a conduit l'auteur à penser que toutes les substances pures se comporteraient comme le quartz et que les écarts constatés étaient dus à la présence d'impuretés actives. Il est difficile de savoir si ces dernières, dans le cas des liquides organiques étudiés, sont des racémates ou des groupements complexes actifs. L'auteur a adopté la dernière hypothèse... »

Du fait que le quartz suit seul la loi parmi les neuf substances étudiées, il semble téméraire de conclure qu'il en sera ainsi pour tous les corps purs, l'explication du pouvoir rotatoire étant certainement différente pour le quartz et l'essence de térébenthine par exemple.

L'hypothèse par laquelle Disch essaie d'expliquer les écarts constatés par l'expérience est simple; elle a le tort d'être, d'après Disch lui-même, impossible à vérifier, c'est-à-dire inutile. Cependant, comme il reconnaît que les écarts doivent être d'autant plus grands que la concen-

(¹) Ce n'est pas certain. Il est assez fréquent de rencontrer par exemple du quartz droit présentant des plages gauches.

tration est plus grande, il était facile de diluer les corps étudiés dans un solvant inactif, la loi eût dû être mieux vérifiée. Aucun essai de ce genre n'a été tenté.

Disch indique également que la formation de complexes inactifs doit mettre la loi en défaut; si l'on possède les deux antipodes optiques d'un corps, on peut les mélanger en proportions inégales, le mélange doit s'écarter de la loi de Wiedemann plus que les composants. Nous verrons qu'il n'en est rien.

Le reproche le plus grave qu'on puisse faire à cet essai d'explication, c'est que les deux groupements (molécule et agrégat moléculaire) sont supposés formés de molécules *du même corps*. Aucune précaution n'avait été prise en effet pour s'assurer de la pureté physique ou chimique des corps employés. Nous verrons plus loin que la plupart des liquides utilisés par Disch étaient, au sens ordinaire du mot, grossièrement impurs, c'est-à-dire constitués par des mélanges de corps différents au point de vue physique et chimique (1)

III. ÉTAT DE LA QUESTION. — De l'ensemble des recherches que nous venons de voir, il résulte que la loi de Wiedemann peut être considérée comme exacte, *au moins en première approximation*, pour le quartz dans *l'étendue du spectre visible*, les expériences n'étant pas suffisantes pour décider si elle s'applique aux corps présentant le pouvoir rotatoire moléculaire. Il m'a semblé utile de refaire sur ce sujet une série de déterminations. La loi de Wiedemann possède, si elle est exacte, une signification théorique. Bien que la rotation naturelle et la rotation magnétique n'aient pas la même symétrie, s'il est démontré que les dispersions des deux phénomènes sont identi-

(1) Il peut paraître hardi de parler de corps pur à propos de l'huile de vaseline.

ques, il est naturel de chercher à expliquer ces deux dispersions de la même manière. D'après ce que nous avons vu plus haut, la connaissance des rotations de part et d'autre d'une bande d'absorption pourrait renseigner de suite sur la validité de la loi de Wiedemann. Il semble que les écarts dus à l'absorption soient toujours de *sens contraire* des deux côtés de la bande *pour la rotation naturelle*; si la loi de Wiedemann est exacte, ils doivent être *de sens contraire pour la rotation magnétique*; les expériences de M. Cotton montrent que ce fait n'est pas impossible.

J'ai donc repris, dans un domaine spectral étendu, et sur des corps aussi bien définis que possible, l'étude des deux dispersions. Je me suis borné à l'étude des corps actifs organiques. Dans ce but, les méthodes polarimétriques existantes suffisaient pour obtenir toute la précision désirable; je les ai donc employées telles quelles, sans modifications appréciables. Par contre, l'obtention de corps définis présentant le pouvoir rotatoire et propres à ce genre de recherches présentait une difficulté que je pense avoir résolue, grâce surtout aux mesures mêmes de dispersion rotatoire. Je diviserai l'exposé de ce travail en trois Parties:

I. La première traitera des appareils et méthodes de mesure de la polarisation rotatoire naturelle et magnétique.

II. Dans la deuxième Partie, je parlerai de l'étude physique et chimique des corps employés; je montrerai que, par des mesures faites seulement dans le spectre visible, on peut décider contre la loi de Wiedemann. J'indiquerai de plus une méthode, fondée sur les mesures de dispersion rotatoire, permettant de trouver si un mélange de corps actifs contient deux ou plusieurs composants, et de déterminer dans le cas de deux composants le pouvoir rotatoire et la proportion de chacun d'eux.

III. La troisième Partie contiendra des indications sur la transparence des corps étudiés et les mesures dans le spectre ultraviolet.

Le point de départ de ce travail est l'observation que j'avais faite en 1907 de la cristallisation de l'essence de térébenthine et de la possibilité d'une purification de cette essence par cristallisation ⁽¹⁾. Je n'aurais pu donner à mes recherches toute leur extension sans les précieux conseils de MM. Abraham et Cotton, maîtres de conférences à l'École Normale supérieure; je tiens à leur exprimer ici ma profonde reconnaissance et ma respectueuse affection. Je remercie également M. Lespieau, directeur du Laboratoire de Chimie de l'École Normale, d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, où j'ai préparé la plupart des corps dont j'ai eu besoin.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

MESURE DE LA DISPERSION ROTATOIRE.

Il s'agit de mesurer la rotation pour une série de radiations.

On peut y arriver de deux façons distinctes :

1° On produit des radiations monochromatiques et l'on mesure la rotation pour chacune d'elles : c'est la méthode que j'ai employée pour les mesures dans le spectre visible;

2° On éclaire le polarimètre au moyen d'une source

(1) Diplôme d'études supérieures, Paris, 1907.

complexe et l'on étudie au spectroscopie la lumière polarisée sortant de l'analyseur (méthode de Fizeau et Foucault); c'est une modification de cette méthode qui m'a servi pour les mesures dans le spectre ultraviolet.

I. MESURE DE LA ROTATION POUR UNE RADIATION HOMOGENE. — L'appareil spectral donne des radiations monochromatiques, qu'on pourra faire pénétrer successivement dans le polarimètre. Celui-ci est toujours actuellement un appareil à pénombre.

La sensibilité d'un tel appareil dépend de la grandeur de la pénombre et de l'intensité de la lumière éclairante ⁽¹⁾. Pratiquement, on choisit la source la plus intense possible et l'on cherche la pénombre minima pour laquelle les mesures soient commodes. Cette recherche est impossible avec des appareils à pénombre invariable. C'est le cas, par exemple, du polariseur de Cornu ⁽²⁾ que j'ai employé au début de mes recherches sur les essences de térébenthine. Le grand éclat de l'arc au mercure aurait permis l'emploi d'une pénombre moins forte que celle (5°) que possédait cet appareil.

La variabilité de la pénombre est, au contraire, un des grands avantages de l'appareil de Lippich; comme je n'ai pu me servir de celui-ci d'une façon constante, j'ai utilisé la plupart du temps un dispositif dû à Poynting ⁽³⁾.

Le faisceau de lumière polarisée linéairement traverse une cuve renfermant un corps actif dans lequel est plongée une lame de verre. Dans une moitié du champ, la vibration incidente conserve sa direction; dans l'autre

(1) D'après Lippich et Lord Rayleigh, cette sensibilité varie comme $\sqrt{I}$.

(2) Pour le détail des appareils, je renvoie aux Ouvrages spéciaux, par exemple à celui de LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen*.

(3) POYNTING, *Phil. Mag.*, july 1880. — Lord RAYLEIGH, *Scientific Papers*, vol. II, p. 363; *Philosophical Transactions*, t. CLXXVI, 1885, p. 343-368.

moitié, elle subit une légère rotation. Comme liquide actif, Poynting et Lord Rayleigh emploient une solution de sucre; une épaisseur de $4^{\text{mm}}, 75$ ($\frac{3}{16}$ inch.) correspond à une rotation de 2° pour la raie jaune du sodium (Lord Rayleigh). Outre que les solutions concentrées de sucre sont légèrement diffusantes, il est préférable d'employer le limonène qui est beaucoup plus actif et qui a l'indice du verre. La rotation est à peu près de 1° par millimètre pour la raie jaune du sodium; l'emploi d'un corps très actif a l'avantage de réduire l'épaisseur de la lame de verre à employer; il est par suite plus facile d'avoir dans cette lame un bord net, c'est-à-dire, entre les deux plages polarisées, une ligne de séparation très fine, condition indispensable pour des mesures précises.

Les instruments ainsi construits sont peu coûteux, faciles à faire. L'invariabilité de la pénombre (pour une couleur donnée) est un inconvénient. On peut y remédier en plaçant sur le même appareil des lames de verre de différentes épaisseurs qu'on échange en changeant de radiation.

Production des lumières monochromatiques. — Il est nécessaire d'avoir un certain nombre de radiations convenablement espacées dans le spectre. Quand on ne dispose pas d'un séparateur de radiations, la source la plus commode, et celle qui donne en tout cas les radiations les plus pures, est l'arc au mercure. J'ai utilisé deux modèles différents:

1° La lampe de M. Dufour: deux électrodes concentriques, l'anode entourant la cathode, qui est formée d'un tube de matière réfractaire. L'arc a la forme d'une tache lumineuse circulaire.

2° La lampe Cooper Hewitt en quartz (¹), pour 110 volts.

(¹) Cette lampe est fabriquée par la Société Westinghouse-Cooper Hewitt, au Bas-Meudon.

Dans le spectre visible, une telle lampe donne cinq raies dont une double; ce sont :

λ .		
$\mu\mu$		
579,05.....	} (jaune)	{ La raie bleue est assez faible dans le modèle n° 1; elle est, au contraire, d'un éclat suffisant pour les mesures dans le modèle n° 2: je n'ai guère utilisé la raie violette pour laquelle l'œil a trop peu de sensibilité.
576,95.....		
546, 1.....		
491,65.....		
435,85.....		
404,70.....	(violet)	

La lampe à mercure ne donne pas de raie rouge (1); pour obtenir une telle raie, je me suis adressé à l'hydrogène (tube de Geissler en bout de 3^{cm} de long à électrodes d'aluminium).

Le tube de Geissler était alimenté par une bobine d'induction avec interrupteur Wehnelt. Il donne un spectre où deux raies sont brillantes. Ce sont

λ .	
656,30.....	(C du spectre solaire)
486,10.....	(F du spectre solaire)

Dans le but de comparer mes résultats avec ceux obtenus antérieurement, j'ai fait également des mesures pour la raie jaune du sodium. Elle était produite en faisant arriver du chlorure de sodium en poudre dans la flamme du chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène. Le procédé employé est celui indiqué par M. Dufour (2); la flamme ainsi obtenue a un très grand éclat.

Montage des appareils. — La source de lumière (arc

(1) Pour obtenir une raie rouge, j'avais fait quelques essais sur l'arc entre électrodes de cadmium; j'étais arrivé à le rendre stable, mais la grande fusibilité du métal, même refroidi par de l'eau, m'avait arrêté. L'arc au cadmium vient d'être rendu pratique par emploi d'un alliage de cadmium et d'argent beaucoup moins fusible que le cadmium (T. MARTIN-LOWRY, *Philosophical Mag.*, août 1909, p. 320).

(2) A. DUFOUR, *Le Radium*, t. V, octobre 1908.

circulaire, diaphragme mis devant la lampe C. H., trou du tube de Geissler, etc.) est placée devant un prisme à vision directe et une lentille donne sur un écran E une série d'images monochromatiques de la source. Un trou D percé dans l'écran E laisse passer une de ces images; D joue le rôle d'une source monochromatique; on substitue une des images à l'autre en faisant tourner le prisme et la source, la lentille et le diaphragme D restant en place; on repère une fois pour toutes les positions à donner aux pièces mobiles pour amener dans l'axe des appareils telle ou telle radiation. Le système dispersif que j'employais ne séparait pas les deux raies jaunes du mercure; les mesures ont porté sur la radiation jaune totale. C'est elle que je désignerai dans la suite sous le nom de $\lambda 578$ ⁽¹⁾.

Une image de la source (diaphragme D) est projetée sur le diaphragme de l'analyseur à l'aide d'une lentille à assez long foyer (50^{cm}). Le polariseur est placé immédiatement derrière cette lentille. On vise, avec la lunette placée derrière l'analyseur, soit le diaphragme du polariseur (appareils de Cornu, Lippich), soit la lame de verre de l'appareil de Poynting, placé immédiatement après le tube polarimétrique. Le polariseur était, dans ce dernier cas, un nicol ordinaire; l'analyseur était dans tous les cas celui de l'appareil de Laurent, monté sur un support

(¹) La purification spectrale est indispensable pour les mesures portant sur de fortes rotations. Quand les rotations à mesurer sont faibles, on peut arriver plus rapidement à obtenir une lumière suffisamment pure. On emploie dans ce but des filtres laissant passer une raie de la source employée (éosine pour la raie jaune, etc.), on peut mesurer ainsi des rotations allant jusqu'à 50° sans que des colorations appréciables apparaissent.

J'ai employé quelquefois, dans le but d'avoir des indications sur la dispersion, le procédé indiqué par Landolt et qui consiste à filtrer la lumière d'un arc à travers : 1° une cuve de violet cristal; 2° une cuve de chromate de potassium. La lumière rouge ainsi obtenue est très intense; sa longueur d'onde est mal définie, mais ce fait a peu d'importance pour certaines recherches.

indépendant et muni d'un oculaire positif, pour avoir un anneau oculaire réel. Le cercle divisé de cet appareil donne la minute; je n'ai pas cherché dans le spectre visible une précision supérieure.

Le réglage des différentes pièces sur l'axe des appareils se fait à la façon ordinaire. Il est essentiel de choisir les ouvertures du tube polarimétrique de façon qu'il ne supprime aucun des rayons utiles; le tube avait un diamètre intérieur de 19^{mm} ; sa longueur était 60^{cm} environ. Un courant d'eau circulant dans un réfrigérant placé autour du tube maintenait la température aux environs de 20° .

Degré d'approximation des résultats obtenus sur la rotation naturelle. — Le meilleur des appareils employés est celui de Lippich; je m'en suis servi pour les mesures faites sur de faibles épaisseurs de liquide. Une rotation de 15° en lumière verte peut être mesurée à $\frac{1}{2}$ minute près, soit une précision de $\frac{1}{1800}$; pour la lumière bleue, la précision absolue est moindre, à cause du manque de sensibilité de l'œil; mais les rotations sont généralement plus fortes, de sorte que la précision relative est du même ordre.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, j'ai employé la plupart du temps l'appareil de Poynting, qui m'a servi pour la mesure des rotations plus fortes. Exemple: un échantillon d'essence de térébenthine gauche donne sous 60^{cm} des rotations égales à 231° et 436° respectivement pour les raies jaune et indigo du mercure; les mesures pour la raie jaune concordent à $1'$ près, celles pour la raie indigo à $2'$. On voit que la sensibilité de ces mesures est extraordinaire et que, si l'on veut atteindre effectivement la précision qu'elle semble indiquer, il est absolument nécessaire que le réglage des différentes pièces du polarimètre soit très exact.

II. MÉTHODE DE MESURE DANS LE SPECTRE ULTRAVIOLET. — C'est une combinaison du polarimètre à pénombre et de la méthode de Fizeau et Foucault. Un faisceau de lumière complexe traverse les appareils; on projette sur la fente d'un spectroscopie les deux plages de l'appareil à pénombre; on obtient ainsi deux spectres superposés, les deux moitiés d'une même raie étant polarisées d'une façon légèrement différente ⁽¹⁾. Si l'on tourne alors le polariseur par exemple, on éteint successivement les deux moitiés de la raie; il existe une position du polariseur pour laquelle l'éclairement des deux moitiés est le même. C'est l'observation de cet éclairement égal qui remplace l'extinction de la méthode de Fizeau et Foucault. La même méthode a déjà été employée à quelques modifications près dans un travail récent sur la rotation magnétique dans l'ultraviolet par St. Landau ⁽²⁾. Je renverrai à ce travail pour la discussion complète des conditions expérimentales; je me bornerai à indiquer les points essentiels par lesquels ma méthode diffère de celle de l'auteur.

Source employée. — J'ai utilisé comme source d'ultraviolet la lampe à mercure en quartz ⁽³⁾. Le spectre fourni par cette lampe a été étudié au moyen d'un spectroscopie à prismes de spath appartenant aux collections du Collège de France. Les deux lentilles du spectroscopie sont en spath perpendiculaire: foyer 10^{cm}, diamètre 5^{cm}, 6. Les deux prismes sont équilatéraux; le spectre qu'on observe est un spectre ordinaire très dévié dont la longueur totale est 7^{cm} à 8^{cm}. L'observation à l'oculaire fluorescent étant

⁽¹⁾ La raie noire de Fizeau et Foucault n'est pas tout à fait à la même place dans les deux spectres.

⁽²⁾ St. LANDAU, *Physikalische Zeitschrift*, 9^e année, n° 13, 1^{er} juillet 1908.

⁽³⁾ Landau employait l'arc au fer.

peu commode, j'ai monté la lentille de la lunette sur un appareil photographique $6\frac{1}{2}/9$ et remplacé l'observation visuelle par la photographie. Le spectrographe ainsi constitué est tout entier en spath; il a par conséquent les défauts des instruments analogues en quartz. Il n'est pas achromatique: il est impossible d'avoir plusieurs raies au point sur la plaque lorsque celle-ci est perpendiculaire à l'axe de la lentille. J'étais forcé de l'incliner de 30° environ à partir de cette position; même dans ces conditions le spectre n'est pas au point tout entier. Ce fait a peu d'inconvénient pour les observations sur l'absorption. Pour les mesures, j'ai été forcé de photographier le spectre en deux fois:

Ce spectre contient un grand nombre de raies. Ce sont d'abord les raies visibles 578, 546, 492, 436 et 404 (les deux dernières impressionnant seules fortement les plaques) puis les raies ultraviolettes. Pour reconnaître celles-ci, l'*Atlas* de Hagenbach est insuffisant, il n'en contient qu'une faible partie. Au contraire, une planche publiée récemment dans un travail de KÜCH et RETCHINSKY permet de les retrouver toutes ⁽¹⁾. J'adopte les longueurs d'onde données par ces auteurs; le spectrographe que j'avais étant peu dispersif ne décomposait pas certaines raies indiquées par eux comme multiples. J'indique seulement pour celles-ci la longueur d'onde moyenne ou celle de la raie principale. Les raies les plus fortes sont marquées F, les raies moyennes *f*, les raies faibles restent sans mention spéciale.

La lampe donne dans ces conditions les raies :

(1) KÜCH et RETCHINSKY, *Drude's Annalen*, t. XXII, 1907.

$\mu\mu$		
»	»	257,6
390,8	289,3f	253,5 F
366,5 F	285,0	248,2 F
334,1f	280,5f	246,4
313,0 F	275,5f	244,6
302,5f	269,9f	239,9f
296,7f	265,4 F	237,8f
292,5	261,0	234,5
»	»	230,1

et quelques raies ultimes non marquées sur la planche de K. et R.

On voit que le spectre ultraviolet est tout particulièrement riche en raies; celles marquées F reconnaissables à première vue permettent d'identifier de suite les autres.

Dispositif expérimental. — La lumière de l'arc au mercure, concentrée par une lentille de quartz (foyer 6^{cm} et 25^{cm} suivant les cas) traverse le polariseur, la substance active placée entre les pôles de l'électro-aimant, et tombe sur la fente du spectroscopie, derrière laquelle est placé l'analyseur.

L'usage des polariseurs et analyseurs ordinaires ne peut plus convenir dans l'ultraviolet; le baume de Canada absorbe en effet énergiquement les rayons de longueur d'onde inférieure à 313 $\mu\mu$; il est nécessaire d'employer, soit des prismes collés à la glycérine (Cornu), soit des prismes de Foucault. J'ai employé comme *polariseur*:

1° Pour les mesures allant jusqu'à 313 $\mu\mu$, un Foucault à faces normales; l'emploi du prisme de Foucault comme polariseur n'est pas commode dans l'ultraviolet extrême; il est nécessaire en effet de l'incliner sur la direction des rayons pour que ceux de longueur d'onde inférieure à 300 $\mu\mu$ puissent passer (¹);

(¹) Consulter à cet effet SORET et SARASIN, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1362.

2° Pour l'ensemble du spectre et surtout pour la portion allant de 313μ à 245μ , une lame de spath à faces parallèles; devant la source est placé dans ce cas un diaphragme très petit; une lentille de quartz en donne deux images; on laisse passer l'image ordinaire, le faisceau conserve rigoureusement sa direction quand on tourne le polariseur.

L'analyseur est à pénombre. C'est un petit prisme de Foucault dans lequel on a enlevé, suivant la méthode de Cornu, un coin d'environ 2° . L'usage d'une pénombre constante a des inconvénients, comme nous l'avons vu. Pratiquement, à cause du très grand éclat de l'arc au mercure, l'angle de 2° convient pour toutes les raies employées. L'analyseur est placé derrière la fente du spectroscopie, de cette façon la ligne de séparation des deux spectres est au point en même temps que la fente elle-même. L'analyseur étant fixe, l'extinction est établie par rotation du polariseur.

La substance à étudier est placée dans une cuve fermée : soit par 2 couvre-objets minces en verre ($\frac{1}{20}$ de millimètre) soit par deux lames de quartz d'égale épaisseur, l'une droite, l'autre gauche. Les couvre-objets employés laissent passer le spectre jusqu'à 265μ ; ils suffisent pour les mesures portant sur les corps absorbants; l'emploi du quartz est nécessaire dans l'ultraviolet extrême.

Les plaques utilisées sont des plaques $26\frac{1}{2} \times 9$. Grâce à un dispositif approprié, on peut faire sur la même plaque quatre photographies successives, soit huit avec les deux plaques du même châssis.

Le procédé employé pour faire les mesures est intuitif. Je suppose qu'il s'agisse de tracer la courbe de dispersion rotatoire naturelle du pinène jusqu'à 313μ .

On commence d'abord par prendre le zéro : 1° en amenant à l'égalité pour les deux moitiés de la raie verte; 2° par une série de photographies faites sur l'ensemble du spectre; les deux procédés se contrôlent mutuellement.

On trouve ainsi 97° sur le cercle divisé du polariseur. On introduit alors sur le trajet du faisceau la cuve contenant le pinène (2^{cm}) et l'on fait une série de huit photographies, l'analyseur étant tourné de 5° chaque fois : 110 , 115 , ..., 145 , on constate ainsi que l'extinction a lieu pour

λ	436	404	366	334	313
Au voisinage de...	115	117	123	130	135-140

Il suffit alors de recommencer en tournant l'analyseur de quantités plus faibles au voisinage des nombres ainsi trouvés.

Je ne suis pas descendu au delà de $10'$ (sauf dans quelques mesures pour les raies 436 et 404). Si l'on peut en effet distinguer une différence entre deux photographies de la même raie faites avec un écart de $10'$, on ne gagne rien à diviser cet intervalle. Il arrive qu'on puisse voir si l'extinction est plus près de $137^\circ 30'$ que de $137^\circ 40'$ par exemple; en prenant $137^\circ 33'$, on lira la minute avec une incertitude de quelques minutes. La rotation correspondante (40°) est ainsi connue à quelques minutes près.

J'ai fait ainsi des mesures pour les raies

436	404	366	334	313	280	265	254	248
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Les mesures faites dans le spectre visible ont été rattachées aux autres à l'aide des observations faites sur la raie 436.

Les lectures sont faites sur les négatifs, la plaque étant placée sur un fond moyennement éclairé; comme il s'agit de contrastes, le temps d'exposition est très important. D'une façon générale, il y a avantage à poser le moins longtemps possible. La recherche du temps de pose convenable est d'ailleurs l'opération la plus longue; il varie, non seulement avec la raie employée, mais surtout avec la substance.

Pour l'hydrure de pinène par exemple (très transparent)

il est de 2 secondes pour la raie 334; pour le pinène 20 secondes pour la même raie; pour le camphre (sol. à 30 pour 100) 90 secondes. Pour les raies extrêmes et certains corps très absorbants, il a atteint 12 minutes. On voit que, grâce au grand éclat des raies employées, il ne prend pas de valeurs trop fortes.

Le temps de pose convenable une fois trouvé servira pour l'étude de la rotation magnétique, pour laquelle le procédé est exactement le même.

CHAPITRE II.

PRODUCTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE.

D'après ce que nous avons vu plus haut, la rotation magnétique produite par une longueur l du corps, dans un champ $\mathcal{H}$, est

$$\alpha = \omega l \mathcal{H},$$

ω ne dépendant, pour le corps étudié, que de la longueur d'onde de la lumière. Pour mesurer de fortes rotations, il faut donc augmenter autant que possible le produit $l\mathcal{H}$. On y arrive de deux façons distinctes. Les champs magnétiques sont produits à l'aide de bobines ou d'électro-aimants.

I. BOBINES. — J'ai utilisé deux bobines différentes. La première B₁ était une grosse bobine employée autrefois par Verdet ⁽¹⁾ et dont l'enroulement, refait par Moreau ⁽²⁾, comprenait six fils distincts; on trouvera dans le Mémoire de ce dernier auteur les détails de construction. Ses dimensions étaient : longueur 42^{cm}, diamètre extérieur 33^{cm}, cavité

(¹) VERDET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIX, 1863, p. 415.

(²) MOREAU, *Thèse*, 1893; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1893-1894.

centrale 14^{cm}. A la suite d'un court-circuit qui détruisit l'isolement, je refis un nouvel enroulement comprenant 2150 tours d'un fil de 2^{mm}, 5 de diamètre enroulé en 23 couches sur un tube de laiton de 12^{cm} de diamètre. Les dimensions de cette nouvelle bobine B₂ étaient: longueur 32^{cm}, diamètre extérieur 30^{cm}.

Une bobine de ce genre produit un champ proportionnel au courant, mais qui n'est uniforme que sur une faible longueur au centre de la bobine. Voici, par exemple, les résultats de mesures de flux faites au balistique sur la bobine B₂. Une petite bobine exploratrice est placée sur l'axe à différentes distances du centre et retirée brusquement du champ :

Distances au centre.	0 ^{cm}	8 ^{cm}	16 ^{cm}	24 ^{cm}	32 ^{cm}
Élongation	375 ^{mm}	365 ^{mm}	180 ^{mm}	55 ^{mm}	18 ^{mm}

On voit que le champ, approximativement constant vers le centre, diminue rapidement; il n'a plus que la moitié de sa valeur maxima à l'extrémité de la bobine (16^{cm} du centre).

La variation était encore plus rapide avec la bobine B₄, à cause des fuites magnétiques considérables que présentait cette bobine.

La valeur du champ varie donc d'une façon continue avec la distance x au centre de la bobine. Dans un parcours dx , où l'on peut considérer le champ comme constant et égal à $\mathcal{H}$, la rotation produite est $\omega \mathcal{H} dx$ et la rotation totale est

$$\omega \int_A^B \mathcal{H} dx,$$

A et B désignant les extrémités du tube renfermant le liquide étudié. Cette expression est aussi égale à $\omega(V_A - V_B)$, V_A et V_B désignant les potentiels magnétiques en A et B. Il y a donc intérêt, pour augmenter α , à augmenter autant

que possible $V_A - V_B$. La plus grande valeur que puisse prendre $V_A - V_B$ est $4\pi NI$ (N nombre de tours de fil, I courant).

Cette valeur correspond au cas où A et B sont assez loin de la bobine pour que le champ y soit négligeable. Pratiquement on prendra AB le plus long possible, sans toutefois qu'il y ait intérêt à dépasser deux fois la longueur de la bobine. On fait passer dans les enroulements le courant le plus fort qu'ils puissent supporter. Le tube AB était celui dont j'ai parlé à propos de la rotation naturelle (60^{cm}), ses extrémités dépassaient celles de B , de 10^{cm} de chaque côté. La rotation magnétique produite par les glaces (1^{mm} d'épaisseur) était négligeable. Le courant total envoyé dans les deux bobines était de 20 ampères environ.

Mesure de la rotation magnétique. — La mesure des rotations était faite de la façon suivante : 1° le zéro est pris sans le tube AB ; 2° le tube, rempli de la substance active, entouré du réfrigérant, est mis dans la bobine. On amène dans l'axe du tube une radiation donnée ; on détermine par quelques observations le nouvel azimut de polarisation ; cette mesure donne la rotation naturelle ; 3° on établit le champ alternativement dans les deux sens ; la différence des mesures donne le double de la rotation magnétique. Après quelques mesures, on reprend à nouveau la rotation naturelle.

La détermination complète, pour une raie donnée, exige ainsi une douzaine de lectures ; pour le spectre entier, elle dure donc assez longtemps. A cause du très fort courant que supporte la bobine, celle-ci chauffe beaucoup, sa résistance augmente et le courant (produit par une batterie d'accumulateurs) diminue lentement ; dans une expérience, le courant varie, par exemple, de 20,2 ampères à 18,9 ampères. On pourrait garder l'intensité constante en la réglant par un rhéostat ; il est plus commode de la

laisser varier et de lire, en même temps que la rotation au polarimètre, le courant indiqué par un ampèremètre placé dans le circuit. Il est nécessaire de savoir alors comment varie la rotation à mesurer avec l'indication de l'ampèremètre. Je l'ai déterminé pour les deux bobines en remplissant le tube de CS^2 et mesurant les rotations produites pour des courants voisins de 20 ampères et pour la raie D. Les résultats suivants sont relatifs à la bobine B_1 . L'ampèremètre est un ampèremètre thermique Carpentier.

$$t = 18^\circ.$$

Courant..	20 ^{amp} ,6	20 ^{amp} ,00	19 ^{amp} ,65	17 ^{amp} ,4	15 ^{amp} ,6	13 ^{amp} ,5
Rotation..	1475'	1440'	1409'	1245'	1126'	970'
Quotient..	71,5	72,0	71,7	71,5	72,1	71,9

La courbe des rotations est une droite. La bobine étant sans fer, la rotation doit être proportionnelle au courant et, si l'ampèremètre ne présente aucune erreur systématique dans sa graduation, le quotient de la rotation par l'indication de l'ampèremètre doit être constant. On voit que ce quotient varie autour de 71,8 sans rien de systématique (¹); on peut donc admettre que, dans l'intervalle utilisée (20,5 ampères à 17,5 ampères) la rotation est proportionnelle au courant; toutes les rotations pourront ainsi être ramenées à une valeur fixe du courant (20 ampères par exemple).

Valeur des champs utilisés. — On peut déduire des nombres donnés ci-dessus la valeur moyenne du champ. Pour 20 ampères par exemple la rotation est 1440'; or la constante de Verdet est $\omega = 0',042$ pour la raie D

(¹) Il aurait pu se faire que la courbe ne fût pas une droite; les corrections se feraient de la même manière, l'ampèremètre servant seulement d'instrument de repère.

à $18^{\circ},4$ ⁽¹⁾; le champ moyen sur 60^{cm} sera

$$\frac{1440}{60 \times 0,042} = \frac{1440}{2,64} = 565 \text{ gauss,}$$

$$\int \mathcal{H} l = 32850.$$

J'ai fait un certain nombre de mesures avec un tube de 30^{cm} dont les extrémités étaient par conséquent à l'intérieur de B_1 ; la rotation de CS^2 était pour 20 ampères de $996'$, soit un champ moyen de

$$\frac{996}{30 \times 0,042} = \frac{996}{126} = 790 \text{ gauss.}$$

Il est naturellement plus élevé que le précédent. On voit que le champ au milieu de la bobine pour 20 ampères était supérieur à 800 gauss.

Avantages spéciaux des bobines. — Elles ne renferment pas de fer, la rotation est proportionnelle au courant; cet avantage est surtout précieux pour des mesures absolues. Le fait important est qu'elles ne présentent pas d'hystérésis; la rotation mesurée pour un courant nul correspond certainement à un champ nul. A cause des grandes longueurs utilisables, on peut opérer sur de grandes rotations naturelles. Il est nécessaire, par contre, d'avoir à sa disposition beaucoup de liquide (250^{cm^3}); il est impossible également d'opérer avec d'aussi grandes longueurs de corps absorbants. J'ai donc employé la bobine pour les mesures faites dans le spectre visible sur des corps faciles à se procurer, tels que les essences, le camphre, etc.

Quand il est nécessaire d'employer des tubes polarimétriques beaucoup moins longs, il faut, pour mesurer des rotations magnétiques de même ordre, augmenter considérablement la valeur du champ, c'est-à-dire employer un électro-aimant.

(¹) Mesures de Lord Rayleigh.

II. ÉLECTRO-AIMANT. — L'électro-aimant employé est du type Weiss. Le petit modèle dont je disposais (noyaux 7^{cm} de diamètre) était suffisant. Dans des recherches plus délicates, il serait nécessaire d'employer un instrument plus puissant; j'ai eu d'ailleurs l'occasion, comme on le verra plus loin, de me servir d'un électro plus gros. Les pièces polaires de ce petit modèle sont tronconiques terminées par des faces de 2^{cm} de diamètre et percées d'un canal cylindrique de 8^{mm} de diamètre. La cuve est placée entre les pièces polaires; c'est une cuve cylindrique en laiton (longueur 1^{cm} , 2^{cm} , 4^{cm} , 6^{cm}) fermée par des couvre-objets en verre de $\frac{1}{20}$ de millimètre d'épaisseur.

Étude du champ. — Il y a intérêt à se placer dans les conditions qui donnent, pour un courant fixe, la rotation maximum. Dans le but de rechercher ces conditions, j'ai tracé, pour différents entrefers, les courbes donnant la rotation magnétique du sulfure de carbone en fonction du courant d'aimantation. Les cuves utilisées ont à peu près exactement 1^{cm} , 2^{cm} , 4^{cm} , 6^{cm} ; les pièces polaires sont amenées à une distance fixe (1^{mm} à 2^{mm}) des faces de la cuve. Les courbes ont la forme indiquée (*fig. 1*).

On voit que la saturation n'est jamais atteinte pour un courant de 20 ampères circulant dans les bobines de l'électro. Elle est naturellement d'autant plus éloignée que l'entre-fer est plus grand.

La rotation varie, pour un courant donné, comme la longueur de la cuve. On peut prévoir qu'elle doit passer par un maximum. Le champ varie en effet en sens inverse de l ; il ne peut d'ailleurs dépasser une valeur finie (induction dans le circuit magnétique); le produit $\mathcal{H}l$ doit donc tendre vers zéro avec l ; de même $\mathcal{H}l$ doit s'annuler quand l est suffisamment grand; il passe donc par un maximum. Le fait que la courbe correspondant à 6^{cm} est encore nettement au-dessus de celle qui correspond à 4^{cm} montre

que ce maximum n'est pas encore atteint pour une cuve de 6^{cm}. On peut le voir autrement. Il suffit de construire une courbe ayant pour abscisses les distances 1^{cm}, 2^{cm}, ... et pour ordonnées les produits $\mathcal{R}l$ (rotations) pour un courant donné. La courbe pointillée ainsi obtenue (*fig. 1*)

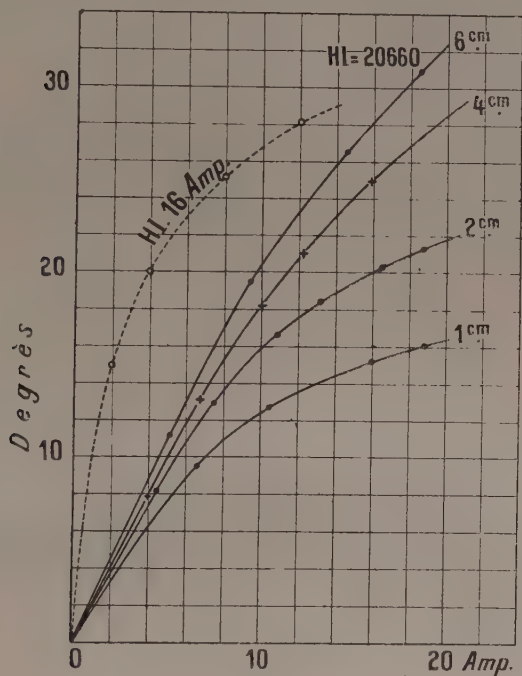


Fig. 1.

monte encore au delà de 6^{cm}. J'ai employé dans mes mesures les cuves de 6^{cm} et 4^{cm}.

Les champs ainsi utilisés sont loin d'être uniformes. Il est facile de déterminer la forme du champ en mesurant la rotation produite par une cuve de CS² placée entre les pôles. Si le champ est uniforme, la rotation doit être proportionnelle à la longueur; il n'en est pas ainsi. Par exemple, les pièces polaires étant amenées à une distance

de 45^{mm} , on place au milieu de l'entrefer des cuves de 1^{cm} , 2^{cm} , 3^{cm} , 4^{cm} , et l'on fait passer dans les enroulements un courant constant. On obtient de cette façon les résultats suivants ($\lambda = 578$) :

Longueur de la cuve.....	$10^{\text{mm}}, 36$	$20^{\text{mm}}, 10$	$29^{\text{mm}}, 70$	$40^{\text{mm}}, 2$
Rotation magnétique double.	$356'$	$715'$	$1090'$	$1506'$
Quotient $\frac{2R}{L}$	344	356	367	375

Le quotient $\frac{2R}{L}$ augmente constamment; comme ce quotient représente à un facteur près le champ moyen, il s'ensuit que le champ est moindre au milieu de l'entrefer.

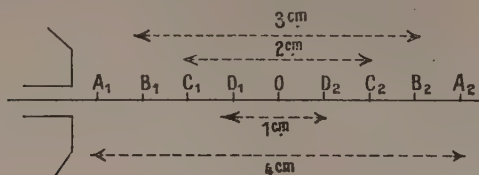


Fig. 2.

Les nombres calculés donnent la valeur moyenne du champ sur les espaces $D_1 D_2$, $C_1 C_2$, $B_1 B_2$, $A_1 A_2$ (fig. 2). On peut en déduire la valeur moyenne du champ sur

OD_1 , $C_1 D_1$, $B_1 C_1$, $A_1 B_1$ (O milieu de l'entrefer).

On aura, par exemple,

$$\mathcal{H}_m = 344 \quad \text{pour } OD_1,$$

$$\mathcal{H}_m = 356 \quad \text{pour } C_1 C_2,$$

ou

$$\mathcal{H}_m = 2 \times 356 - 344 = 368 \quad \text{pour } C_1 D_1, \dots$$

On trouve ainsi sur

OD_1	$C_1 D_1$	$B_1 C_1$	$A_1 B_1$
344	368	390	400.

Au milieu de chacun de ces intervalles (égaux à 5^{mm}), on élèvera une ordonnée égale au champ moyen; la courbe

obtenue donnera une idée de la variation du champ ; elle a la forme indiquée (*fig. 3*). On voit que le champ est

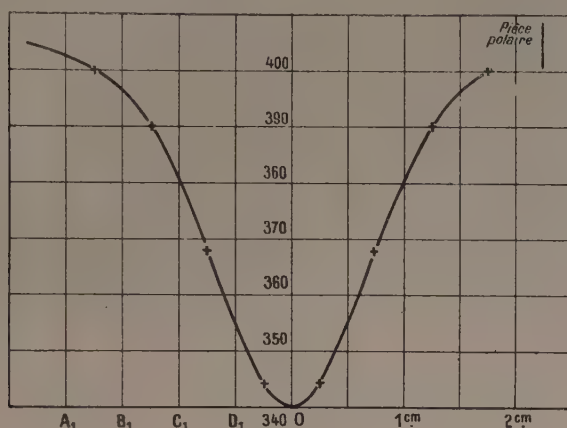


Fig. 3.

nettement moindre au milieu de l'entrefer où il n'est uniforme (au $\frac{1}{100}$) que sur un intervalle très restreint (inférieur à 5^{mm}) ; il croît quand on se rapproche des pièces polaires et tend à redevenir uniforme quand on se rapproche de celles-ci. Si l'on trace, au moyen de limaille de fer, le spectre magnétique du champ dans l'entrefer, on constate que, effectivement, les lignes de force sortent à peu près parallèlement du trou des pièces polaires et s'épanouissent dans le milieu de l'entrefer. Il résulte de cette forme du champ que le centrage de la cuve au milieu de l'entrefer n'a pas besoin d'être rigoureux ; un déplacement de 1^{mm} vers la droite, par exemple, augmente légèrement la rotation de la partie droite de la cuve et diminue celle de la partie gauche. J'ai vérifié qu'un déplacement de 1^{mm} ne donnait aucune variation dans la rotation mesurée.

La cuve est placée à peu près au milieu de l'entrefer ; ses faces sont normales à l'axe de l'électro suivant lequel

arrive la lumière ; on les règle dans cette position, par observation de la lumière réfléchie sur la première face.

Comme dans les mesures faites avec la bobine, il est nécessaire de tenir compte de la variation du courant d'aimantation. Les courbes tracées plus haut, donnant les rotations, c'est-à-dire la valeur relative du champ, en fonction du courant magnétisant pour l'entrefer utilisé, permettront de faire de suite les corrections.

Les déterminations faites sur le sulfure de carbone donnent de plus la valeur moyenne du champ. En admettant 0',045 pour la constante de Verdet relative à $\lambda = 578$ ⁽¹⁾, on a une rotation de 750' pour 15^{amp}, 9 dans la cuve de 4^{cm} :

$$\omega \mathcal{K} l = 750, \quad \mathcal{K} l = \frac{750}{0,045} = 16700, \quad \mathcal{K} = 4220 \text{ g.}$$

J'ai opéré avec un courant moyen de 15 ampères ; les rotations ainsi mesurées étaient, comme on le voit, environ la moitié de celles que donnait la bobine B₁ pour un courant de 20 ampères.

ROTATION MAGNÉTIQUE DES CORPS DISSOUS. — Le verre et quelques cristaux (quartz perpendiculaire, etc.) sont seuls commodes pour l'étude de la rotation magnétique des solides. Généralement la petitesse des cristaux, la biréfringence, etc. empêchent les déterminations. On est donc obligé la plupart du temps d'employer un solvant ; c'est ainsi que les sels métalliques ont été étudiés en solution dans l'eau. Le solvant intervient avec son pouvoir rotatoire magnétique propre. La rotation totale, mesurée pour une couleur et un champ donnés, comprend deux parties : l'une, due au solvant ; l'autre, à la solution dissoute. Le problème consiste à trouver quelle serait, dans les conditions de l'expérience, la rotation magnétique du corps dissous.

(¹) Valeur déduite de la dispersion connue du sulfure de carbone.

La mesure (faite dans des conditions fixes) fournit une valeur relative de l'activité magnétique, c'est-à-dire de la constante de Verdet. Soit ω cette constante, on appelle *rotation magnétique spécifique* S le rapport $\frac{\omega}{d}$ (d , densité). Les expériences ont montré (Verdet, Perkin, etc.) que, dans la généralité des cas, les rotations spécifiques s'ajoutent, la rotation du mélange de deux corps peut se calculer par une formule analogue à celle de Biot pour les corps actifs.

Supposons alors que p grammes de solide (rot. spéc. x) soient dissous dans q grammes de solvant (rot. spéc. S_0), la solution possède une rotation spécifique déterminable S ; on doit avoir

$$S = \frac{px + qS_0}{p + q};$$

d'où x . Les valeurs ainsi calculées doivent être indépendantes de la concentration; nous verrons que c'est toujours le cas des corps organiques ⁽¹⁾.

Les valeurs de x doivent être de plus les mêmes avec les différents dissolvants; nous aurons l'occasion de le vérifier.

Pratiquement, on opère de la façon suivante: on étudiera le solvant (rotation α_0). La solution, contenant p grammes de solide pour q grammes de solvant, possède une densité d et donne une rotation α ; on a:

$$\frac{\alpha}{d} = \frac{px + q \frac{\alpha_0}{d_0}}{p + q}.$$

Il pourra être avantageux de prendre p grammes

⁽¹⁾ Des exceptions sont signalées par Quincke, *Wied. Ann.*, t. XXIV, 1885, p. 606, et PERKIN, *J. chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 20; elles se rapportent aux sels de fer et à des solutions d'acides minéraux dans l'eau.

de solide et d'étendre la solution à 100 cm^3 auquel cas $p + q = 100 d$, c'est-à-dire

$$(1) \quad x = \frac{1}{p} \left[100 \alpha - q \frac{\alpha_0}{d_0} \right].$$

La formule (1) servira au calcul de x ; les mesures seront faites pour toutes les radiations employées, tant pour le solvant que pour la solution. Les rotations spécifiques calculées, pour les différentes couleurs, sont comparables entre elles (¹) ; leurs rapports donneront la dispersion rotatoire magnétique du corps dissous. Il y aura évidemment intérêt à opérer avec des solutions aussi concentrées que possible, les valeurs calculées étant peu certaines pour les solutions étendues.

DEGRÉ D'APPROXIMATION DES RÉSULTATS OBTENUS SUR LA ROTATION MAGNÉTIQUE. — Les meilleures mesures sont celles que j'ai faites pour le jaune et le vert.

Exemple. — Le tube polarimétrique contient de l'essence de térébenthine (60 cm^3) ; il est placé dans la bobine ; on lit le courant à l'ampèremètre. Celui-ci permet d'apprécier le $\frac{1}{20}$ d'ampère. La radiation utilisée est la raie verte du mercure. Les mesures sont faites de la façon suivante :

1° On met le courant dans le sens ↓, l'extinction est établie, on lit la valeur du courant ; on le coupe, on lit le vernier ;

(¹) Dans le but d'étudier les relations entre le pouvoir rotatoire magnétique et la constitution chimique, on a été conduit à définir une quantité qui est la *rotation moléculaire*. C'est le produit de la rotation spécifique par le poids moléculaire ; on la divise généralement par la rotation moléculaire de l'eau, de sorte que

$$(m) = \frac{SM}{s_1 m_1}$$

(les indices se rapportant à l'eau). Voir en particulier, à ce sujet, les travaux de Perkin (*J. chem. Soc.*).

2° On recommence les mêmes opérations en établissant le courant dans le sens $\uparrow$;

3° et 4° On recommence les mêmes opérations dans l'ordre inverse.

Cette façon de procéder a l'avantage de fournir des moyennes portant sur des courants voisins.

Voici les résultats d'une série de mesures :

La rotation naturelle est $246^{\circ}, 00$.

Courant.	Extinction.	Rotation magnétique.
amp	88.12 ⁰	»
0	12	»
	12	»
$\downarrow 19,3$	100.15	12.3 ⁰
$\uparrow 19,2$	76.12	12.00
$\uparrow 19,1$	76.15	11.57
$\downarrow 19,05$	100.8	11.56
Moy. $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow 19,175 \\ \uparrow 19,15 \end{array} \right.$	»	11.59,5
	»	11.58,5

On peut donc admettre que les deux courants sont égaux à $19^{\text{amp}}, 15$, la rotation à $11^{\circ}59'$ ⁽¹⁾. On ramène dans tous les cas les mesures à une valeur fixe du courant (20^{amp}). Le résultat obtenu peut être donné au $\frac{1}{600}$ près. De même pour la raie jaune. Pour la raie indigo, la précision est moitié moindre, le rapport à la raie jaune est donc connu au $\frac{1}{200}$; comme ce rapport est environ 1,86, on peut garantir le dernier chiffre à une unité près. Pour la raie 492, moins intense, les résultats sont moins bons. Pour la raie rouge 656, on ne peut guère affirmer que le chiffre des centièmes. Enfin, dans le cas où l'on opère sur un corps dissous, nous nous contenterons de donner les résultats trouvés.

(1) Les rotations produites par les deux champs égaux et de sens inverse sont égales à 1' près.

DEUXIÈME PARTIE.

Introduction. — Choix d'une substance active.

A l'heure actuelle, le nombre des corps actifs organiques connus est considérable; tous ces corps possèdent le pouvoir rotatoire magnétique.

Les uns sont solides: ce sont, par exemple, l'acide tartrique et les tartrates, les sucres, le camphre, etc.

Les autres sont liquides, comme les éthers de l'acide tartrique, l'alcool amylique et ses nombreux dérivés, les huiles essentielles et tous les carbures plus ou moins définis qu'on en a retirés.

Dans le cas d'un solide, il sera nécessaire d'employer un solvant; nous avons vu les complications qu'apportait cette introduction d'un corps inactif dans la mesure des rotations magnétiques. Cet inconvénient n'est cependant pas prohibitif; on arrive à avoir des solutions assez concentrées pour faire des mesures précises. J'ai donc utilisé quelques solides; j'ai éliminé de suite l'acide tartrique et les tartrates dont les solutions sont le siège de phénomènes compliqués ou qui sont d'activité faible; j'ai employé seulement le camphre et quelques-uns de ses dérivés.

L'emploi d'un liquide paraît plus simple; sur le même échantillon, on aura en effet de suite les deux dispersions. Les éthers tartriques, déjà beaucoup étudiés, présentent des dispersions singulières sur lesquelles j'espère revenir plus tard; les dérivés amyliques sont trop peu actifs. Reste la classe importante des huiles essentielles.

On voit pour quelles raisons j'ai été en quelque sorte forcé d'opérer, après Wiedemann et Disch, avec les

essences de térébenthine. Contrairement à ce qu'ont fait ces deux expérimentateurs, je me suis efforcé de les définir physiquement et chimiquement. Comme c'est l'étude de ces essences qui m'a fourni le plus de résultats généraux et que c'est elle qui m'a conduit aux mesures faites sur les autres corps, c'est par elle que je commencerai l'exposé de mes recherches.

CHAPITRE I.

LES ESSENCES DE TÉRÉBENTHINE.

On donne le nom de *térébenthine* au suc résineux qui s'écoule d'incisions faites au tronc des pins, sapins, mélèzes, etc. Le produit recueilli (gemme) est d'abord fondu, puis distillé avec la vapeur d'eau ⁽¹⁾; celle-ci entraîne une essence moins dense, huileuse, qui est l'essence de térébenthine; elle est constituée par un mélange de carbures d'hydrogène ⁽²⁾. Dans l'alambic, il reste un résidu solide (colophane ou brai) qui se compose presque exclusivement d'acides résineux. Les différentes térébenthines peuvent donc être considérées comme des mélanges de carbures (essences) et d'acides (colophane).

Les propriétés physiques des diverses essences sont sensiblement les mêmes. La densité à 15° est comprise entre 0,860 et 0,875; l'indice pour la raie jaune du sodium à 20° varie de 1,465 à 1,475; le point d'ébullition est voisin de 160°. Une propriété seulement est très variable

(1) Pour les détails sur la récolte de la térébenthine et la fabrication de l'essence dans les différents pays, on consultera l'article de M. Haller dans le *Rapport du Jury de l'Exposition de 1900* et un article de M. Vèzes dans le *Bulletin scientifique* de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse (avril 1909).

(2) L'opération n'est pas un simple entraînement à la vapeur d'eau, mais une véritable distillation du mélange d'eau et d'essence (Vèzes).

d'un échantillon à l'autre: les différentes essences de térébenthine possèdent des *pouvoirs rotatoires* très différents ⁽¹⁾.

On peut se procurer actuellement dans le commerce de l'essence de térébenthine venant de France, d'Amérique, de Russie, d'Allemagne, de Suède. Depuis quelque temps seulement, l'Algérie fournit une essence sur laquelle nous aurons souvent à revenir. Dans les régions où une seule espèce de pins sert à la production de la térébenthine, l'essence est un produit très comparable à lui-même. C'est le cas de la France (*pinus maritima*) et de l'Algérie (*pinus halepensis*); l'essence française est lévogyre $[\alpha]_D = -35^\circ$; l'essence de pin d'Alep est dextrogyre $[\alpha]_D = +47^\circ$.

Au contraire, si la térébenthine provient du mélange de gemmes de plusieurs espèces, le pouvoir rotatoire de l'essence est très variable. C'est le cas, par exemple, de l'essence américaine; en Amérique, on exploite de six à sept espèces de pins (*p. glabra*, *p. australis*, *p. taeda*, ...); aussi, pour les essences américaines, $[\alpha]_D$ prend toutes les valeurs comprises entre $+30^\circ$ et -30° . Il est en général très faible. J'ai eu, par exemple, entre les mains deux essences américaines pour lesquelles on avait

$$[\alpha]_D = +1^\circ \quad \text{et} \quad [\alpha]_D = +3^\circ.$$

MESURES DE DISPERSION ROTATOIRE. — Dans ce qui précède, j'ai donné seulement le pouvoir rotatoire des essences pour la raie jaune du sodium. En fait, les déterminations polarimétriques relatives aux corps actifs organiques

(1) J'entends dans tout ce qui suit par *pouvoir rotatoire* et je désigne suivant l'usage par $[\alpha]$ le quotient de la rotation sous 1^{dm} par la densité du liquide. Dans le cas d'un solide le pouvoir rotatoire spécifique se déduit des mesures faites sur la solution à l'aide des formules connues (cf. Landolt, par exemple).

ont généralement porté sur cette seule radiation. Les travaux de Biot avaient cependant montré l'intérêt de l'étude de la dispersion rotatoire. Terminant l'exposé de ses recherches sur l'acide tartrique, Biot concluait : « Je souhaite que désormais les expérimentateurs ne négligent pas de joindre, aux mesures de déviations absolues d'un des rayons simples, *ces observations qui montrent dans quel ordre les autres sont distribués autour de lui*. Car c'est là un caractère spécifique des substances qu'ils étudient, tout aussi essentiel que l'existence même de l'action rotatoire, et l'acide tartrique en offre un frappant exemple ⁽¹⁾. »

Biot avait indiqué en particulier que ses recherches sur cette question seraient à reprendre dès qu'on aurait trouvé un procédé permettant d'opérer sur des lumières prismatiques pures. La méthode de Fizeau et Foucault permit de suite à Arndsen d'étudier la dispersion de l'acide tartrique et du camphre ⁽²⁾. M. Gernez étudia celle des essences de térébenthine à différentes températures ⁽³⁾. Plus tard, von Wyss ⁽⁴⁾ appliqua de nouveau la même méthode à l'essence de térébenthine ; un liquide qu'il étudia possédait une dispersion rotatoire anormale ; il montra qu'on pouvait reproduire ce liquide en mélangeant en proportions déterminées deux certaines essences de signe contraire. Ses expériences furent répétées par Wendell qui n'arriva pas à retrouver la dispersion anormale ⁽⁵⁾.

Si l'on ajoute à ces recherches quelques déterminations sur les solutions de sucre, la santonine et quelques dérivés amyliques, des recherches étendues de Winther ⁽⁶⁾ et

⁽¹⁾ BIOT, *loc. cit.*

⁽²⁾ ARNDSSEN, *loc. cit.*

⁽³⁾ GERNEZ, *Ann. Éc. Normale supérieure*, t. I.

⁽⁴⁾ VON WYSS, *Wied. Ann.*, t. XXXIII, 1888.

⁽⁵⁾ WENDELL, *Wied. Ann.*, t. LXVI, 1898, p. 1152.

⁽⁶⁾ WINTHER, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1902 et suiv.

celles de M. Cotton sur la dispersion rotatoire anormale des tartrates colorés, on aura à peu de choses près l'ensemble des mesures de dispersion rotatoire (¹).

Sur le sujet qui nous occupe, les expériences de von Wyss avaient porté sur l'essence de térébenthine brute. Il m'a semblé utile de reprendre ces expériences, dont les conséquences n'ont jamais été entrevues. L'étude systématique de la dispersion rotatoire est capable de rendre, dans cet ordre d'idées, des services considérables; je vais montrer en particulier comment j'ai pu, à l'aide de ces mesures, arriver à élucider la constitution des essences de térébenthine.

DISPERSION ROTATOIRE DES ESSENCES NATURELLES ET DE LEURS MÉLANGES. — La dispersion rotatoire des diverses essences est très variable; j'indique, par exemple, les mesures faites sur quatre espèces d'essence; la dispersion est, comme il est d'usage, rapportée à la raie jaune du sodium :

		$\lambda = 656.$	589.	578.	546.	492.	436.
I. Essence française $[\alpha]_D = -35,9.$	0,75	1	1,04	1,18	1,44	1,84	
II. Essence allemande $[\alpha]_D = +12,9.$	»	1	1,05	1,24	1,58	2,46	
III. Essence américaine $[\alpha]_D = + 2,6.$	0,45	1	1,12	1,51	2,57	5,25	
IV. Essence d'Alep $[\alpha]_D = +47.$	0,78	1	1,04	1,186	1,51	2,01	

On voit, en particulier, la grande différence entre la dispersion de l'essence française (I) et celle de l'essence américaine (III).

Un mélange de ces deux corps doit donner des rotations intermédiaires. La formule de Biot permet de calculer le pouvoir rotatoire de ces mélanges. Si $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ désignent les pouvoirs rotatoires des essences mélangées dans les proportions respectives p et q , le pouvoir rota-

(¹) Le nombre des mesures est si faible qu'à l'heure actuelle le matériel pouvant servir à la vérification d'une formule de dispersion rotatoire est pour ainsi dire nul.

toiré $[\alpha]$ du mélange est :

$$[\alpha] = \frac{p[\alpha]_1 + q[\alpha]_2}{p + q},$$

les $[\alpha]$ se rapportant à la même radiation.

Les deux essences employées avaient des densités très voisines $d_{15} = 0,865$ pour l'essence française et $0,866$ pour l'essence américaine. Les densités de leurs mélanges étant intermédiaires, on pouvait donc supposer les densités égales et employer dans la formule, au lieu du pouvoir rotatoire $[\alpha]$, la rotation α sous 1^{dm} que donnait directement la mesure.

Les valeurs calculées concordent avec les valeurs observées dans les limites des erreurs d'expérience; les rotations sont mesurées sous 30^{cm} ; les proportions sont rapportées à $p + q = 100$; les valeurs de p indiquent donc la teneur en essence gauche (1).

	p	$\lambda = 656.$	589.	578.	546.	492.	436.
Essence droite.	0	obs. + 1,87	+ 4,40	+ 4,92	+ 6,65	11,35	23,10
Mélange n° 1..	7,05	obs. - 3,2	- 2,5	- 2,28	+ 1,4	+ 1,43	+ 9,45
Mélange n° 3..	13,00	obs. - 7,48	- 8,23	- 8,25	- 8,20	- 6,70	- 1,87
		calc. - 7,42	- 8,29	- 8,23	- 8,40	- 6,50	- 1,82
Mélange n° 5..	17,7	obs. - 10,77	- 12,71	- 13,07	- 13,63	- 13,7	- 11,08
Mélange n° 7..	82,5	obs. - 57,00	- 75,6	- 78,3	- 88,8	- 108,2	- 136,7
Essence gauche.	100	obs. - 69,56	- 92,5	- 96,15	- 109,1	- 133,2	- 170,7

La dispersion des mélanges nos 1, 3, 5 est anormale :

1° la rotation s'annule pour une certaine couleur du spectre (voisine de $0^{\mu}, 510$ pour le mélange n° 1); 2° la rotation passe par un *minimum* pour une autre couleur ($0^{\mu}, 570$ pour le mélange n° 3, $0^{\mu}, 510$ pour le n° 5). On voit qu'une addition d'essence gauche, moins dispersive, déplace le minimum vers le violet. La dispersion redevient normale pour le mélange n° 7.

(1) Le Tableau se rapporte à quatre des sept mélanges étudiés.

Le phénomène de la dispersion rotatoire anormale est ainsi reproduit artificiellement par mélange de deux essences de signe contraire, à dispersion différente. Comme la rotation du mélange est calculable par la règle de Biot, il sera facile de former, au moyen de deux essences constituantes, un liquide inactif pour telle radiation qu'on voudra.

EXPRESSION GÉOMÉTRIQUE DE LA LOI DES MÉLANGES. — Portons en abscisses les longueurs d'onde λ et en ordonnées les rotations correspondantes; la courbe obtenue en joignant les points qui correspondent à un liquide donné est la courbe de dispersion rotatoire de ce liquide. Construisons sur un même graphique les courbes de dispersion des deux essences employées et de leurs mélanges.

Dans la formule de Biot, on peut convenir de rapporter les proportions à 1^{er} du mélange, auquel cas, en posant $p = x$, $q = 1 - x$, on aura

$$[\alpha] = x[\alpha]_1 + (1 - x)[\alpha]_2.$$

Considérons alors les courbes de dispersion des deux essences constituantes et d'un mélange donné; pour ce mélange, x est constant; les $[\alpha]$ varient avec la longueur d'onde. Appelons A, B, C les points où une même ordonnée coupe respectivement ces trois courbes, on a

$$\overline{CA} = [\alpha]_1 - [\alpha], \quad \overline{CB} = [\alpha]_2 - [\alpha],$$

$$\frac{\overline{CA}}{\overline{CB}} = \frac{1 - x}{-x}.$$

Le rapport $\frac{\overline{CA}}{\overline{CB}}$ ne dépend que de x ; *il est donc constant pour toutes les ordonnées et celles-ci sont divisées par les trois courbes dans le même rapport.*

Il est facile de voir que cette proposition subsiste pour trois courbes quelconques de la série, pour les mélanges

n^{os} 1, 3, 7, par exemple. Ce résultat est évident géométriquement; il correspond au fait que (3) peut s'obtenir à l'aide de (1) et (7) mélangés en proportions convenables. A l'aide de cette remarque, *on peut construire les courbes de la série à partir de deux quelconques d'entre elles.*

La règle de Biot, énoncée sous cette forme, s'applique seulement aux mélanges de deux constituants; elle permet de reconnaître si une essence donnée est un mélange de deux autres. Supposons que la propriété précédente s'applique aux mélanges de trois composants, le graphique tracé contiendra en particulier les courbes de dispersion des mélanges deux à deux des essences composantes, c'est-à-dire, par exemple, celles des mélanges de (1) avec (2) et de (2) avec (3). Du moment que l'ensemble des courbes possède la propriété, celle-ci s'applique aux courbes (1), (2) et (3); on peut donc considérer l'essence n^o 2 comme un mélange des essences (1) et (3), et le nombre des constituants est ainsi ramené à deux ⁽¹⁾.

Les résultats précédents s'appliquent, quelle que soit la constitution des liquides composants; ceux-ci peuvent être eux-mêmes des mélanges; nous verrons, plus loin, que c'est le cas ici.

Conséquences. — La démonstration de la règle de Biot suppose que le mélange des deux liquides a simplement pour effet de les diluer l'un dans l'autre, de sorte que l'action rotatoire propre aux molécules de chacun d'eux reste constante. La règle de Biot étant vérifiée, il s'ensuit que, quels que soient les carbures qui composent les essences de térébenthine, les actions mutuelles qui se produisent entre les molécules des divers composants sont

(¹) Il pourrait se faire que le liquide n^o 2, sans être un mélange de (1) et (3), ait précisément une courbe de dispersion rotatoire qui coïncide avec celle d'un tel mélange. Ce fait est très peu probable quand on songe qu'il faut que la coïncidence s'étende à toutes les radiations du spectre.

négligeables et que, étant donnés deux de ces carbures, le pouvoir rotatoire de leurs mélanges sera calculable par la règle de Biot.

En particulier, supposons qu'on possède les deux antipodes optiques d'un de ces corps, ils auront même pouvoir rotatoire (au signe près) et même dispersion rotatoire. Il n'y a aucune raison de supposer que leur mélange ne se fasse pas conformément à la règle de Biot; il aura donc la même dispersion rotatoire que les deux constituants. *Si donc on mélange les deux inverses optiques d'un corps en proportions différentes, la dispersion rotatoire du mélange sera égale à celle des deux variétés actives.*

Des vérifications directes de cette proposition seraient possibles si l'on possédait les deux inverses optiques d'un même corps. Il est hors de doute que si l'on place l'une derrière l'autre deux plaques de quartz de signe contraire, l'ensemble possède la dispersion rotatoire du quartz. Le fait est moins évident pour un mélange effectif des deux isomères; on pourrait croire que la formation possible d'un racémique, supposant par conséquent des actions mutuelles dans le mélange, est capable de modifier la dispersion rotatoire de celui-ci. Il m'a semblé intéressant de voir si, pour l'acide tartrique, un des rares cas où la formation du racémique soit certaine, la proposition était en défaut. Pour ne pas trop m'écarter de mon sujet, je donnerai les mesures dans un travail qui paraîtra à part. J'indiquerai dès à présent les résultats: tout se passe, au point de vue des propriétés optiques, comme si les deux antipodes étaient simplement juxtaposés dans la solution; celle-ci possède la dispersion d'une solution d'acide tartrique droit à la même concentration. Or, le cas de l'acide tartrique apparaît *a priori* comme l'un des plus compliqués; il est donc vraisemblable que, dans les autres cas, le principe énoncé est vrai. En particulier, dans le cas où la variété active possède une dispersion

rotatoire ⁽¹⁾, elle est la même pour tous les mélanges des deux inverses. Nous admettrons cette proposition comme un principe, des vérifications nombreuses en seront données plus loin.

Il en résulte immédiatement une conséquence importante. Supposons qu'un corps A soit connu sous ses deux variétés droite et gauche; leurs mélanges auront des rotations intermédiaires, mais une dispersion identique, de sorte que *la caractéristique d'une espèce chimique sera, non pas le pouvoir rotatoire pour telle ou telle couleur, mais la dispersion rotatoire*. Chaque fois que nous retrouverons cette dispersion type, nous serons à peu près certains d'avoir affaire au corps A.

S'il en est ainsi, l'étude des essences de térébenthine nous a montré qu'elles possédaient des dispersions différentes; elles ne sont donc pas des mélanges des deux inverses d'un même corps; elles renferment par conséquent au moins deux corps différents et il est indiqué de chercher à en retirer des espèces chimiques définies.

Premiers essais de purification. Le térébenthène. — Historique. — L'essence de térébenthine est connue depuis fort longtemps; son usage en peinture, par exemple, remonte à l'antiquité.

Au point de vue qui nous occupe, son histoire commence en 1815. C'est à cette date que Biot découvre, sur l'essence même, le pouvoir rotatoire des composés organiques, qu'il appellera *moléculaire*, pour l'opposer au pouvoir rotatoire cristallin, connu dans le quartz depuis la découverte d'Arago (1811). L'essence de térébenthine restera le type du corps isotrope possédant le pouvoir rotatoire; c'est elle qu'on emploiera chaque fois qu'on

(¹) Ce n'est pas celui de l'acide tartrique pour lequel la dispersion dépend de la concentration.

aura besoin d'un corps actif liquide (Fresnel, Faraday, Seebeck, Verdet, etc.). Sa constitution ne semble pas avoir préoccupé les physiciens; Biot, en recherchant le pouvoir rotatoire de la térébenthine solidifiée, observa la cristallisation de la colophane; des essais de purification de cette matière étaient par cela même indiqués, Biot s'avoue incompetent pour les poursuivre. Les recherches que nous aurons à citer sont donc, en grande partie, d'ordre chimique.

a. L'essence française. — Dumas ⁽¹⁾ donne, en 1832, la première analyse de l'essence de térébenthine; il montre que c'est un carbure d'hydrogène répondant dans les notations actuelles à la formule $C^{10}H^{16}$. Des travaux nombreux, dont on trouvera la liste dans le travail de M. Riban ⁽²⁾ et parmi lesquels on peut citer ceux de Deville, occupent les années 1830 à 1850. Ils ont surtout pour but d'étudier quelques dérivés de l'essence (hydrate, chlorhydrate), la constitution de celle-ci restant inconnue. Les premières recherches, où l'on trouve le souci d'opérer avec un corps défini, sont celles de Berthelot ⁽³⁾. Elles s'étendent non seulement aux essences de térébenthine, mais à tous les terpènes connus à cette époque et renferment un grand nombre de résultats intéressants.

Berthelot remarque d'abord la diversité des essences :

« Non seulement chaque arbre fournit une essence distincte par certaines propriétés de celles des autres arbres, mais même l'essence extraite d'une seule espèce de pin ne paraît pas homogène, formée par un carbure unique. Son point d'ébullition n'est pas fixe, et l'essence recueillie aux diverses époques de la distillation ne présente pas cette

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. L et LII.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, 1875, p. 5.

⁽³⁾ BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIX, 1854, p. 5; t. XL, p. 5.

constance de propriétés qui caractérise l'unité, tant physique que chimique d'une substance... »

Il importe donc :

1° D'opérer sur une matière première de provenance certaine ;

2° D'essayer d'en tirer un corps défini. Berthelot se procure de la gemme en Sologne, la sature par le carbonate de potasse et distille dans le vide au bain-marie. De 80° à 100°, il recueille un liquide à rotation constante : — 32°, 4 pour la radiation rouge de Biot. « L'identité du premier produit et du produit final obtenus au bain d'eau nous prouve l'unité physique du carbure. »

Berthelot croit donc avoir obtenu le térébenthène pur.

L'identité de rotation du produit initial et du produit final ne prouve rien, sinon qu'aucune séparation n'était réalisée dans l'appareil. Berthelot constate lui-même, d'ailleurs, que le carbure redistillé bout sous la pression atmosphérique de 159°, 5 à 163°. C'est par le procédé de Berthelot que fut préparée l'essence de térébenthine qui servit à M. Gernez dans ses belles recherches sur le pouvoir rotatoire des vapeurs.

Les travaux de Berthelot furent repris et considérablement étendus par M. Riban (1). Il opère toujours avec l'essence de térébenthine française ; l'essence employée vient des Landes ; elle est d'abord neutralisée, puis entraînée à la vapeur d'eau, séchée et fractionnée avec un tube à boules de Le Bel. Grâce à l'emploi de cet appareil, des séparations sont possibles ; l'essence commence à bouillir vers 150°, présente un point fixe vers 156°, s'arrête à 160°. Le pouvoir rotatoire des fractions distillées varie ; le liquide, qui distille vers 156°, a le pouvoir rota-

(1) RIBAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, 1875, p. 15. Les Mémoires suivants renferment l'étude des carbures nombreux dérivés du térébenthène.

toire maximum. C'est lui que M. Riban considère comme le térébenthène pur. Ses constantes sont les suivantes :

$$\text{Éb. : } 156^{\circ}, \quad [\alpha]_{\text{D}} = -40^{\circ}, 3, \quad d_{10} = 0,8685, \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,4648.$$

Les résultats de M. Riban sur ce sujet ont été contestés par Aignan ⁽¹⁾; d'après cet auteur, il n'existe pas de point fixe dans la distillation; en répétant les fractionnements, on élève chaque fois le pouvoir rotatoire du liquide qui distille en tête. Aignan arrive ainsi, à partir de l'essence des Landes, à un produit pour lequel $(\alpha)_{\text{D}} = -41^{\circ}, 96$.

D'après ce qui précède, on voit que la distillation de l'essence française donne au début un carbure dont le point d'ébullition est voisin de 156° et le pouvoir rotatoire -42° environ, les fractions suivantes étant moins actives. La distillation apparaît déjà comme un procédé de séparation assez pénible. Il y aurait intérêt à isoler ce carbure par des méthodes chimiques. Quelques résultats dans ce sens semblent avoir été obtenus.

Dans une série de travaux déjà anciens, MM. Bouchardat et Lafont ont étudié en particulier l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française ⁽²⁾, d'abord à froid (six mois de contact), puis à 100° (64 heures); une certaine quantité de l'essence est hydratée; on peut récupérer par la distillation le térébenthène restant. On constate que le pouvoir rotatoire de ce produit a considérablement augmenté :

$$[\alpha]_{\text{D}} = -44^{\circ}, 95 \quad (\text{à froid}),$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = -49^{\circ}, 1 \quad (\text{à } 100^{\circ});$$

il semble donc que le carbure qui distille au début soit

⁽¹⁾ AIGNAN, *Thèse*, Paris, 1893.

⁽²⁾ BOUCHARDAT et LAFONT, *Comptes rendus*, t. CII, p. 318 à 321; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVI, 1889, p. 236.

attaqué moins facilement par l'acide acétique que les autres constituants de l'essence.

La réaction d'hydratation par l'acide acétique a été étudiée de nouveau par MM. Barbier et Grignard ⁽¹⁾; rendue très rapide par l'emploi d'un catalyseur, elle donne toujours un carbure résiduel à pouvoir rotatoire plus fort. Les auteurs pensent qu'on a affaire à du térébenthène purifié. Nous reviendrons, plus loin, sur cette question.

b. Les essences dextrogyres. — Si les résultats concernant le pouvoir rotatoire du térébenthène extrait de l'essence française sont, en somme, peu variables, il n'en est pas de même de ceux qui se rapportent aux carbures dextrogyres. Cela tient, comme nous l'avons déjà vu, à la diversité d'origine des essences.

Le produit qui bout vers 156° possède un pouvoir rotatoire très variable. On a signalé $[\alpha]_D = +45^{\circ},04$ (carbure extrait des aiguilles du *pinus cembra* par Flawitzky) ⁽²⁾.

L'étude chimique de l'essence dextrogyre a surtout été faite en Allemagne. Des travaux considérables dus à MM. Wallach, Bayer, Semmler, etc., n'ont pas résolu la question. Les travaux de M. Wallach ont paru dans les *Annales de Liebig*, depuis 1884; une centaine de communications sur la chimie des terpènes renferment, sur le sujet qui nous occupe, à côté de résultats intéressants, quelques erreurs que nous signalerons plus loin. Bayer ⁽³⁾ a montré que, parmi les produits d'oxydation des essences de térébenthine, on pouvait isoler un acide nouveau, caractéristique d'un carbure qui serait mélangé dans ces

⁽¹⁾ BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IV, 1908, p. 139; 4^e série, t. VI, 20 mai 1909.

⁽²⁾ FLAWITZKY, *Journal für praktische Chemie*, t. XLV, p. 115-123.

⁽³⁾ BAYER, *Berichte*, t. XXIX, 1896, p. 25 et 1923.

essences au térébenthène; il lui a donné le nom de *nopinène*; la quantité de produit acide obtenue conduit à une teneur de 2 pour 100 environ.

Dans le but d'arriver à caractériser ce corps autrement, Aschan et Ahlström ⁽¹⁾ ont étudié les fractions successives obtenues par distillation de l'essence française et de l'essence américaine. A mon point de vue, ce travail est le meilleur qui ait jamais été publié sur cette question. Ils montrent la variation continue du point d'ébullition et du pouvoir rotatoire. La rotation de l'essence américaine, d'abord dextrogyre, s'annule, devient lévogyre ⁽²⁾. Il est donc vraisemblable que le térébenthène y soit mélangé d'au moins un carbure gauche moins volatil; c'est la première fois que l'attention est appelée sur l'identité de ce composant. Les auteurs n'ont pu décider s'il s'agissait du nopinène de Bayer.

En résumé, de tout ce qui précède il résulte que les essences de térébenthine donnent par distillation un carbure qui passe à la distillation vers 156° (térébenthène ou pinène); le pouvoir rotatoire de ce carbure est inconnu; il est d'ailleurs variable avec les essences; de plus, celles-ci renferment en quantité très faible un deuxième carbure (nopinène); les propriétés de celui-ci sont inconnues.

Nous allons voir que l'étude de la dispersion rotatoire des essences, jointe à quelques considérations nouvelles, permet de résoudre complètement la question. Il est nécessaire, pour arriver à ce résultat, de reprendre de plus près l'étude de la distillation des essences de térébenthine. Cette étude a été faite sur trois essences diffé-

(1) ASCHAN et AHLSTRÖM, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XXXIX, 1906, p. 1441.

(2) Sur ce sujet, il a paru depuis, un travail plus ancien de J.-H. Long, publié par le *Moniteur de Quesneville*, juillet-août 1908, et extrait du *Journal of analyt. and applied Chemistry*, 1893. L'identité du composant gauche n'est pas du tout soupçonnée.

rentes : 1° l'essence française I, provenant des Landes, garantie pure; 2° l'essence allemande II fournie par Schimmel et C^o; 3° l'essence américaine III fournie par la maison Poulenc frères. Elle m'a conduit aux résultats suivants : ces trois essences renferment, dans la portion qui distille avant 165°, deux carbures seulement : 1° un carbure plus volatil, à pouvoir rotatoire différent pour les trois essences; 2° un carbure moins volatil, gauche, le même pour les trois essences (1).

DISTILLATION DES ESSENCES DE TÉRÉBENTHINE. — La distillation peut être faite dans le vide ou à la pression ordinaire; elle n'est accompagnée, même dans ce dernier cas, par aucune perte sensible dans le pouvoir rotatoire. J'ai vérifié une fois de plus ce fait déjà énoncé par Berthelot, Riban, Aignan.

Si l'on distille une essence quelconque à la pression atmosphérique, on constate que l'ébullition commence vers 153°; la température monte ensuite lentement et d'une façon continue jusqu'à 163° environ. A cette température, on a distillé la presque totalité de l'essence. Toutes les essences donnent des produits supérieurs distillant vers 175°-180° (2); nous nous occuperons seulement de la fraction importante, celle qui passe vers 160° (elle contient plus des $\frac{9}{10}$ de l'essence). Si l'on prend au polarimètre la rotation du produit distillé, on constate que, pour toutes les essences étudiées, le pouvoir rotatoire diminue quand la température d'ébullition s'élève. Le Tableau suivant donne l'allure du phénomène. Les rotations sont mesurées sous 20^{cm} pour la raie D.

(1) Les résultats généraux ont été annoncés dans deux Notes aux *Comptes rendus*, 20 juillet 1908 et 2 novembre 1909.

(2) On caractérise dans ces produits des carbures tels que le dipentène

Température (non corr.)	Essences		
	française.	allemande.	américaine.
154.....	— 73, ⁰ ₁	+ 30, ⁰ ₀₀	+ 12, ⁰ ₀₀
155.....	70,2	+ 29,5	+ 10,6
157.....	64	+ 21,1	+ 3,3
160.....	61,00	+ 12,5	— 4,4
161.....	52,00	— 2,5	— 10,5
163.....	— 43,00	— 18,00	— 14,00

La *dispersion* des diverses fractions varie d'une façon continue.

1^{kg} d'essence est fractionné à la colonne Vigreux ; on recueille à part 20 fractions à peu près équivalentes.
 α pour 20^{cm} :

Essence française.

α_D .	$\lambda = 589.$	578.	546.	436.	
Fraction n ^{os} 2.	— 71,8	1	1,046	1,182	1,95
10.	— 64,00	1	1,04	1,162	1,83
18.	— 44,75	1	1,028	1,115	1,41
					} dispersion normale.

Essence allemande.

Fraction n ^{os} 2.	+ 36,7	1	1,047	1,191	2,11
9.	+ 23,8	1	1,05	1,22	2,38
18.	— 6,75	»	— 6°,57	— 5°,83	+ 7°,8
20.	— 18,33	»	— 18°,60	— 19°,06	— 12°,22
					} normale. anormale.

Essence américaine.

Fraction n ^{os} 2.	+ 12,00	1	1,05	1,225	2,52
9.	+ 8,05	1	1,08	1,31	3,12
13.	+ 2,20	1	1,15	1,76	7,50
15.	— 4,4	»	— 4°,15	— 3°,50	+ 7°,20
19.	— 14,65	»	— 15°,05	— 15°,33	— 8°,30
					} normale. anormale.

On voit que la dispersion varie d'une façon continue. Les résultats les plus intéressants sont ceux donnés par les essences dextrogyres ; la rotation diminue en même temps pour toutes les couleurs, mais moins rapidement

pour le bleu que pour le jaune. La dispersion augmente donc considérablement. On retrouve, par exemple, dans la fraction n° 13 de l'essence américaine la grande dispersion de l'essence employée par Disch. De plus, *une fraction pour laquelle on aurait $\alpha_D = 0$ n'est pas véritablement inactive. Sa dispersion est anormale; l'essence est lévogyre pour le rouge et dextrogyre pour le bleu. Les fractions suivantes présentent le minimum de rotation observé sur les mélanges synthétiques. Les essences à dispersion anormale se produisent donc naturellement au cours de la distillation d'une essence de térébenthine dextrogyre.*

Il résulte de tout ce qui précède que les essences ne sont pas des corps homogènes; mais des mélanges de carbures à points d'ébullition voisins et de pouvoirs rotatoires différents.

APPLICATION DE LA RÈGLE DE BIOT. LES TROIS ESSENCES SONT DES MÉLANGES DE DEUX CORPS SEULEMENT. — On peut aller beaucoup plus loin par la considération des courbes de dispersion rotatoire. On les construit, comme nous l'avons vu, en portant comme coordonnées la longueur d'onde et le pouvoir rotatoire correspondant. On divisera donc la rotation sous 1^{dm} par la densité; celle-ci n'est pas constante; elle augmente régulièrement d'un bout à l'autre de la distillation, passant de 0,865 à 0,873 environ, c'est-à-dire variant à peu près du $\frac{1}{100}$ de sa valeur.

Si l'on construit de cette façon les courbes de dispersion rotatoire, on constate qu'elles se rangent de façon régulière. Elles ont entre elles la relation prévue par la loi de Biot : *trois courbes quelconques de la série partagent les ordonnées dans le même rapport.* Il en résulte que les différents produits passant à la distillation entre 155° et 165° sont, pour chaque essence, *des mélanges en proportions variables de deux constituants*

seulement. Ces deux constituants, séparés par distillation, sont d'ailleurs nécessairement simples ⁽¹⁾.

Pour l'essence allemande, par exemple, les vérifications sont de l'ordre de celles trouvées pour les mélanges synthétiques.

$$\text{Rapport } \frac{CA}{CB}.$$

	$\lambda = 589.$	578.	546.	436.
Fractions 2 — 13 — 15.	135,5	134,5	135	135
2 — 11 — 13.	63,0	62,5	63,25	63,5
2 — 13 — 19.	122,5	121,5	121,5	121

Le rapport est constant à peu près au $\frac{4}{100}$. Il en résulte qu'il n'est plus indispensable de prendre le pouvoir rotatoire des essences; il sera plus facile de porter de suite sur le graphique les rotations sous la même longueur (20^{cm} par exemple).

Au commencement de la distillation, il passe vraisemblablement d'autres corps; si l'on essaie, en effet, de faire rentrer la courbe de la fraction n° 1 dans le réseau des autres, les vérifications sont beaucoup moins bonnes.

Exemple : Même essence, fractions 1, 5 et 7.

Rapports.....	378	296	302	336
---------------	-----	-----	-----	-----

De même, l'essence primitive ne saurait être considérée comme un mélange des deux mêmes composants.

Exemple : Même essence, on compare les trois courbes n° 2, essence primitive, n° 13.

Rapport.....	365	353	345	290
--------------	-----	-----	-----	-----

(1) La restriction faite plus haut (p. 43) ne s'applique pas ici. Tout au plus pourrait-on dire que chaque constituant est simplement défini par son point d'ébullition; l'un d'eux pouvant être complexe et formé de corps distillant en même temps. On sait que de tels mélanges existent, mais qu'ils se séparent si l'on distille sous une pression différente. Or ici les séparations se font de même dans le vide.

Enfin, si l'on pousse la distillation assez loin, surtout avec la colonne Vigreux, on voit nettement un carbure différent intervenir à la fin de la distillation. Dans ces deux derniers cas, on a affaire aux produits qui passent 15° plus haut à la distillation et qui sont déjà entraînés à 163°.

On voit donc que, si l'on met à part la tête de la distillation (fraction n° 1), *tout ce qui distille de 155° à 163° est constitué par des mélanges variables de deux carbures et de deux seulement*. Les courbes de dispersion rotatoire des produits de la distillation des deux essences dextrogyres sont en tous points comparables à celles des mélanges d'essence américaine et d'essence française; il en résulte que, dans les essences dextrogyres, le constituant plus volatil est droit, à forte dispersion; le constituant le moins volatil est gauche, à dispersion plus faible. Dans l'essence française, les deux carbures sont gauches, le carbure moins volatil ayant encore la dispersion la plus faible.

IDENTITÉ DES DEUX COMPOSANTS. — *Les deux pinènes α et β* . — Tous ces résultats ont été déduits de l'étude des produits fournis par une première distillation. En raison des points d'ébullition très voisins des deux carbures prévus, une seule distillation est insuffisante pour effectuer des séparations convenables. Si l'on rectifie plusieurs fois des mélanges obtenus par la première distillation, on pourra se rapprocher davantage des deux corps présents dans l'essence.

Ces rectifications ont été faites sous pression réduite avec le tube Otto à cinq boules (1). Les premiers produits obtenus par rectification de l'essence de tête sont

(1) La nécessité d'opérer avec cet appareil sur de grandes quantités de liquide n'est pas gênante, la matière première n'étant pas un produit précieux.

plus actifs que celle-ci; la courbe de dispersion de la première essence rectifiée est tout entière au-dessus des précédentes. On constate de plus que la dispersion des premières fractions retirées de l'essence française augmente; pour les essences dextrogyres elle diminue; la dispersion, mesurée par le rapport $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{589}}$ se rapproche de 2 pour les trois essences. Il en résulte *que le corps qui distille en tête est vraisemblablement le même pour les trois essences*; c'est le térébenthène déjà signalé; nous l'appellerons *pinène α* . Sa rotation est différente dans les trois essences qui contiennent dans des proportions différentes ses deux inverses optiques.

Je vais montrer que, si l'on connaissait sa dispersion rotatoire, il ne serait pas nécessaire de l'isoler pour savoir son pouvoir rotatoire. Si l'on admet en effet le résultat donné plus haut, il est facile de construire, comme je l'ai indiqué, la courbe de dispersion rotatoire d'un mélange quelconque, c'est-à-dire de prolonger au delà des corps extrêmes le réseau des courbes fournies par la première distillation. *On constate que les courbes de dispersion des essences rectifiées coïncident avec les courbes ainsi construites; on peut donc les prévoir a priori*. S'il en est ainsi, on peut prolonger le réseau de ces courbes du côté du composant le plus dispersif; l'une des courbes devra être celle du pinène α . Si l'on connaissait par conséquent la dispersion rotatoire de ce corps, il serait facile de chercher, parmi les courbes que l'on peut construire celle qui présente précisément cette dispersion. Dans ce but, il serait nécessaire, par exemple, d'isoler le pinène α seul; on verra comment je suis arrivé à ce résultat.

Les mêmes considérations s'appliquent aux carbures qui distillent à la fin. On remarque, au bout de quelques rectifications, que ces produits tendent à avoir des acti-

vités comparables; la rotation sous 20^{cm} se rapproche de -35° . Le carbure moins volatil ne serait-il pas le même dans toutes les essences? Pour le vérifier, prolongeons de la façon indiquée le réseau des courbes de dispersion du côté du composant le moins dispersif; nous obtenons, pour l'essence française, des courbes de forme variable pour lesquelles la rotation (D) prend les valeurs -50° , -40° , -30° , L'une de ces courbes doit être celle du composant peu dispersif. Pour l'essence allemande, les courbes construites correspondent, au contraire, à des rotations gauches croissantes -30° , -40° , -50° , ...; l'une de ces courbes est celle du composant peu dispersif. Il suffit de chercher, en superposant les deux réseaux de courbes, si ces deux réseaux ont une courbe commune. *La coïncidence réussit*; la courbe commune correspond aux rotations suivantes :

λ :	589.	578.	546.	492.	436.
α (20^{cm})....	$-39^{\circ},5$	$-40^{\circ},6$	$-43^{\circ},5$	$-46^{\circ},00$	$-47^{\circ},00$
$[\alpha]$	$-22^{\circ},6$	$-23^{\circ},2$	$-24^{\circ},8$	$-26^{\circ},3$	$-26^{\circ},85$

La même superposition réussit pour l'essence française et l'essence américaine. Il en résulte que *le corps le moins volatil est le même dans les trois essences*. C'est un carbure lévogyre dont la rotation sous 20^{cm} est voisine de 40° pour le jaune. Nous l'appellerons pour le moment *pinène* β .

La figure 4 représente la superposition des deux réseaux précédents. Les courbes expérimentales sont tracées en traits pleins, les courbes extrapolées en pointillé; on voit comment s'obtient la courbe de dispersion du β -pinène; la coïncidence a lieu d'ailleurs pour cette courbe seulement. J'ai figuré sur le même graphique les courbes de dispersion des deux pinènes α contenus dans les deux essences.

En quelles proportions les essences contiennent-elles

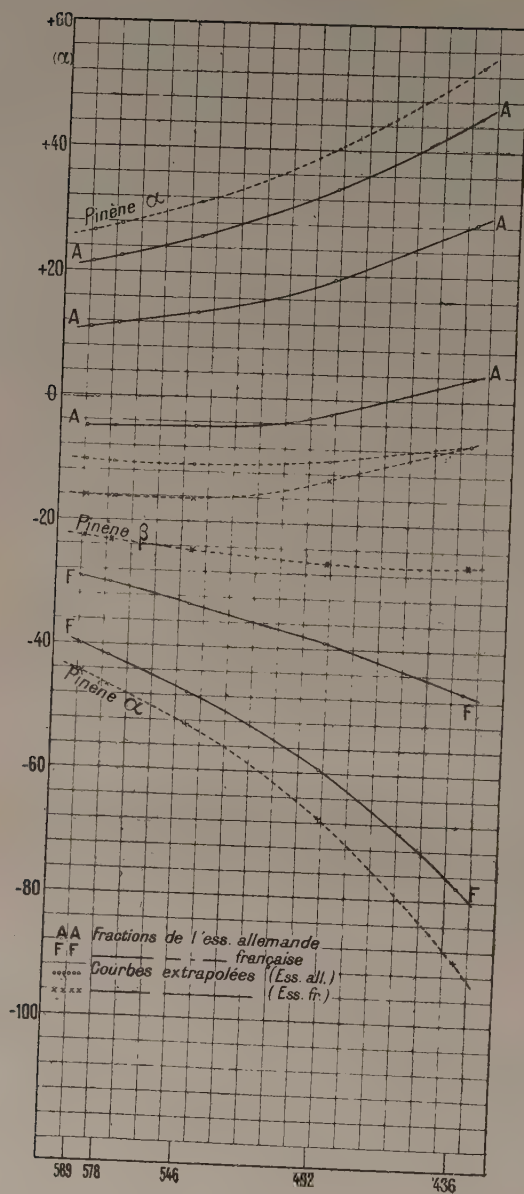


Fig. 4.

les deux pinènes α et β ? La règle de Biot permettrait de le calculer si l'on connaissait la rotation du pinène α présent dans l'essence. Je viens de dire qu'on arriverait facilement à ce résultat si l'on connaissait la dispersion rotatoire de la variété pinène α . Dans ce but j'ai essayé diverses méthodes pour l'obtention du pinène α . Je vais indiquer les résultats que m'a donnés la cristallisation.

CRISTALLISATION DES ESSENCES DE TÉRÉBENTHINE. — Si l'on refroidit une essence de térébenthine brute dans un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone, elle s'épaissit, se trouble et prend finalement la consistance que possède à froid la térébenthine. On n'observe aucune cristallisation, quelque prolongée que soit l'action du mélange réfrigérant. Il n'en est pas de même si l'essence a été purifiée et soigneusement distillée. Dans ces conditions, la température de l'essence peut être amenée jusqu'à -80° sans qu'il se produise rien; elle reste limpide et très fluide. Si l'on prolonge le séjour dans l'acide carbonique, on observe, au bout d'un temps variable, que des cristaux se forment dans la masse, s'y développent et ne tardent pas à remplir complètement le tube où l'on refroidit l'essence. On peut activer la cristallisation en agitant; la température remonte alors aux environs de -55° . Il y avait donc surfusion. Pour la faire cesser, dès que la température atteint -60° , il suffit de plonger dans l'essence un cristal pris dans une masse déjà solidifiée; la cristallisation s'amorce de suite. Si l'on sort le tube du bain, en le laissant réchauffer, on constate que les cristaux disparaissent à une température peu variable, comprise entre -50° et -53° .

La difficulté consiste à obtenir les cristaux pour la première fois; ainsi que je viens de l'indiquer, il arrive souvent que le séjour prolongé au froid soit suffisant. Quand l'essence est très propre, en agitant quelque temps,

la cristallisation ne tarde pas à apparaître, surtout si l'on gratte les parois du tube. Il faut opérer avec une essence fraîchement distillée ou qui a été soigneusement conservée à l'abri de l'air; dès que l'essence est un peu oxydée, on n'observe plus que les apparences de l'essence brute.

J'ai dit que les cristaux finissaient par remplir complètement le tube; les deux carbures prévus dans l'essence se solidifient donc en même temps. Il est possible cependant d'effectuer des séparations par solidification ⁽¹⁾. On peut arrêter en effet la cristallisation quand la moitié seulement de l'essence est solidifiée; on décante le liquide, on laisse réchauffer et revenir à la température ordinaire. Si l'on mesure le pouvoir rotatoire des deux moitiés ainsi séparées, on constate que celui de la fraction restée liquide est constamment inférieur à celui de la fraction qui a été solidifiée.

Le pinène α se concentre donc dans la partie qui se solidifie la première et il sera indiqué, pour l'obtenir plus pur, d'opérer avec les fractions qui en renferment le plus, c'est-à-dire celles qui passent les premières à la distillation. Tant que le pouvoir rotatoire augmentera par cristallisation, c'est qu'on ne sera pas arrivé au pinène α . Cette augmentation de pouvoir rotatoire est faible; pour avoir un criterium de pureté plus commode, je me suis adressé à la *vitesse de cristallisation*.

Un corps pur surfondu est placé dans un tube en U étroit et porté à une température constante; on amorce la cristallisation par une extrémité; elle se propage suivant l'axe du tube avec une vitesse constante. Cette vitesse est fonction du degré de surfusion. Elle augmente d'abord avec la surfusion, passe par un maximum qui peut être

(1) Ces séparations ont été effectuées avec l'essence française; j'ai vérifié seulement pour les autres que la cristallisation avait lieu.

étalé sur 20° à 30° pour certains corps, puis diminue et tend vers zéro pour des surfusions plus fortes. La vitesse maxima est indépendante du diamètre du tube quand celui-ci ne dépasse pas quelques millimètres.

Les recherches ont montré que la vitesse maxima de cristallisation est une constante spécifique des corps étudiés. Elle s'abaisse notablement dès que celui-ci contient une impureté quelconque ⁽¹⁾.

Les courbes représentant la variation de la vitesse avec la surfusion ont la forme indiquée (*fig. 5*) ; elles se rap-

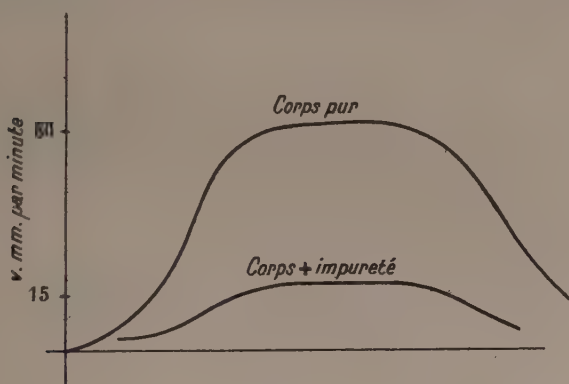


Fig. 5.

portent à la benzophénone, pure et additionnée d'acide benzoïque (8^{mol} pour 100). Il en résulte que, pour une surfusion quelconque, la vitesse de cristallisation du corps pur est constamment supérieure à celle du corps impur. On pourra donc faire des comparaisons, même si la vitesse maxima n'est pas atteinte ⁽²⁾.

(1) Voir TAMMANN, *Kristallisieren und Schmelzen*. — LEENHARDT, *Thèse*, Paris, 1893.

(2) Ce procédé n'est pas tout à fait correct, les expériences ayant montré que, dans la région ascendante de la courbe, la vitesse n'est pas rigoureusement indépendante du diamètre du tube. Pour lever cette difficulté, j'ai toujours opéré avec des tubes de même diamètre (2^{mm}).

L'essence est placée dans un tube en U et refroidie dans le mélange d'acide carbonique solide et d'acétone; la température est mesurée par un thermomètre plongeant dans le bain; elle reste constante à $\frac{1}{2}$ degré près pendant 1 heure. J'ai commencé par étudier les vitesses de cristallisation des fractions successives obtenues par distillation avec l'essence française. La mesure est faite sur 15^{cm} environ et dure à peu près 1 heure, le résultat est connu au $\frac{1}{50}$. J'indique en même temps les rotations sous 20^{cm} pour la raie D et les vitesses en millimètres par minute à -78° (surfusion 25°):

α	72°	$70^{\circ},25$	$69^{\circ},5$	$66^{\circ},5$	65°	63°	60°	58°	55°
v	3,35	3,80	3,75	3,20	3,00	2,80	2,3	1,8	0

La vitesse augmente d'abord, ³ passe par un maximum, puis diminue et devient inappréciable pour la fraction 55° (¹).

J'ai opéré alors avec l'essence 70° qui présente la vitesse maxima.

Voici par exemple les résultats d'une opération :

	α .	v .
Essence primitive	$70^{\circ}.15'$	3,80
Moitié solidifiée	71.26	5,25
Moitié liquide	68.56	2,90

On voit que, alors que le pouvoir rotatoire augmente seulement de 1° , soit $\frac{1}{70}$ de sa valeur, la vitesse de cristallisation varie de 40 pour 100.

En recommençant la cristallisation sur la partie purifiée, ou augmente ainsi en même temps le pouvoir rotatoire et la vitesse de cristallisation. Ces fractionnements

(¹) La vitesse plus faible de l'essence 72° correspond probablement à la présence dans les têtes de la distillation d'un autre carbure (*cf. résultats donnés par la dispersion*), il n'est pas impossible que ce carbure soit celui signalé par MM. Barbier et Grignard (*loc. cit.*).

sont pénibles, il est nécessaire d'essorer rapidement le solide à -70° ; de plus, les séparations ne sont pas toujours aussi bonnes; il faut mesurer chaque fois la rotation et la vitesse de cristallisation des produits obtenus. Je suis arrivé cependant par ce procédé à un corps possédant une vitesse de cristallisation de 12^{mm} par minute. La dispersion pour la raie bleue 436 est mesurée par 2,00. Cette dispersion pourrait suffire à caractériser le pinène α . Je suis arrivé plus rapidement au résultat en utilisant l'essence de térébenthine du pin d'Alep.

L'ESSENCE DU PIN D'ALEP. — *Obtention du pinène α .*

— Le pin d'Alep (*p. halepensis*) est exploité depuis quelque temps sur les bords de la Méditerranée (Grèce, Algérie) pour la production de l'essence de térébenthine. Je possédais déjà les résultats qu'on vient de lire lorsque, en janvier 1909, M. Vèzes, à qui j'en avais fait part et qui s'intéressait à mes recherches, eut l'amabilité de m'envoyer un échantillon de cette essence, qu'il avait trouvée beaucoup plus homogène que l'essence française. La distillation de cette essence s'effectue toute au voisinage de 155° ; la rotation reste à peu près constante pour les $\frac{9}{10}$ du produit. Le $\frac{1}{10}$ restant possède un point d'ébullition nettement plus élevé.

La dispersion du corps est forte

	589.	578.	546.	452.	436.
$\alpha_D = +82^{\circ},8 \dots$	1	1,05	1,19	1,52	2,02

Le point de fusion est -50° , la vitesse de cristallisation est, à -78° , 24^{mm} par minute. Les séparations par cristallisation ne donnent aucun résultat. J'étais donc en présence du pinène α , non mélangé avec le pinène β (1).

(1) M. Vèzes, de son côté, par comparaison des densités et indices avec ceux donnés par Flawitzky et Wallach pour le pinène, arrivait au même résultat, savoir forte teneur de l'essence de pin d'Alep en pinène droit (*Bull. Soc. chim.*, 20 août et 5 septembre 1909).

COMPOSITION DES TROIS ESSENCES ÉTUDIÉES. — La dispersion rotatoire naturelle du pinène α est donc représentée par la série des nombres inscrits ci-dessus; en particulier, le rapport des rotations pour les raies 436 et 589 est 2,02.

Cela étant, il est facile de chercher, dans les courbes déduites de l'étude des produits distillés, celle pour laquelle le rapport des rotations pour les deux mêmes raies possède la valeur 2,02. On arrive ainsi aux résultats suivants:

I. *Essence française.* — La courbe correspondant à la dispersion du pinène α donne les valeurs :

	589.	578.	546.	492.	436.
$[\alpha]$	-44,4	46,5	52,7	67,4	89,7

Il en résulte que le pinène α contenu dans l'essence française possède, pour la raie jaune du sodium, un pouvoir rotatoire égal à $-44^{\circ},4$. Si l'on admet pour le pinène β les valeurs indiquées plus haut, on aura en particulier pour ce corps $[\alpha]_D = -22^{\circ},6$.

Or, la portion distillant de 155° à 165° a comme pouvoir rotatoire moyen $[\alpha]_D = -36^{\circ}$. Les proportions des deux carbures contenus dans cette fraction sont donc données par

$$\frac{\alpha}{13,4} = \frac{\beta}{8,4} = \frac{100}{21,8}.$$

L'essence	}	Pinène α	62 pour 100
contient donc		Pinène β	38 pour 100

II. *Essence allemande.* — Sans insister sur les détails, on a de même :

	$[\alpha]_D$.
Pinène α	+ $26^{\circ},7$
Pinène β	- $22^{\circ},6$

Essence moyenne $+ 13^{\circ}$:

	Proportions.
Pinène α	72 pour 100
Pinène β	28 pour 100

III. *Essence américaine* :

	$[\alpha]_D$.
Pinène α	$+ 13^{\circ}$
Pinène β	$- 22^{\circ},6$

Essence moyenne $+ 3^{\circ},5$:

	Proportions.
Pinène α	71 pour 100
Pinène β	29 pour 100

On voit que les trois essences renferment du β pinène en quantité considérable et que c'est l'essence française qui en renferme le plus (près de 40 pour 100).

Les fractionnements permettent, comme nous l'avons vu, de se rapprocher autant qu'on veut du pinène α ; nous dirons plus loin ce qui concerne le β pinène.

La question de la composition des essences de térébenthine est donc totalement résolue. L'étude des courbes de dispersion rotatoire des diverses fractions a montré que la portion importante de l'essence contient deux carbures et deux seulement; l'un d'eux (pinène β) est le même dans les trois essences que j'ai étudiées, la superposition des réseaux de courbes de deux essences différentes fournit sa courbe de dispersion rotatoire, sans qu'il soit nécessaire de l'isoler. L'autre carbure (pinène α) possède dans les trois essences des pouvoirs rotatoires différents; la recherche de la courbe qui, dans le réseau, représente la dispersion du pinène α (connue par ailleurs) fournit le pouvoir rotatoire et par conséquent la proportion du pinène α dans l'essence.

Les considérations qui nous ont aidé à résoudre le problème sont toutes d'ordre physique; il est facile de voir que la méthode indiquée s'applique de suite à l'étude

d'un mélange homogène de deux ou plusieurs corps actifs (liquides ou solides); il suffit que ce mélange soit séparable, par distillation ou cristallisation, en fractions à pouvoir rotatoire différent. Nous verrons plus loin l'application de la même méthode à l'étude du mélange de deux solides (bornéol et isobornéol).

ÉTUDE SPÉCIALE DES DEUX CARBURES. — *Pinène α*. — On prendra celui extrait de l'essence d'Alep. Il n'est pas démontré qu'il représente la variété dextrogyre pure. Mais, d'après ce qu'on a vu plus haut, cela n'a aucune importance, la dispersion du pinène α restant la même, quelles que soient les proportions des deux inversés.

Voici quelques constantes du corps :

$$d_{15} = 0,8625, \quad n_D^{15} = 1,468, \quad [\alpha]_D^{15} = +48^{\circ}, 4.$$

$$\text{Vitesse de cristallisation.} \quad \left\{ \begin{array}{ll} -70^{\circ} & 17^{\text{mm}} \\ -78^{\circ} & 24^{\text{mm}} \end{array} \right.$$

Dispersion rotatoire naturelle.

$\lambda = 656.$	589.	578.	546.	492.	436.
0,780	1	1,043	1,185	1,515	2,017

Rotation magnétique. — Elle sera rapportée, ainsi que toutes celles que je donnerai dans la suite à des conditions arbitraires correspondant à peu près à $Hl = 30000$. La rotation magnétique des corps organiques a été étudiée par Perkin pour la raie D, dans une série de recherches (¹). Les résultats sont exprimés en rotations moléculaires, la conversion est la plupart du temps facile. Quand je le pourrai j'indiquerai, à côté des valeurs déterminées, celle trouvée par Perkin.

(¹) Voir par exemple, *J. chem. Society*, 1902; *Tr.*: p. 292 (*Magnetic rotation of ring compounds*).

La dispersion magnétique du pinène α est la suivante :

0,795 1 1,04 1,175 1,48 1,94

Rotation magnétique (D) : $8^{\circ}, 32$.

La comparaison des deux dispersions montre *que le pinène α ne suit pas la règle de Wiedemann.*

Pinène β . — Ce carbure existe en quantité notable dans l'essence française. M. Vavon, dont nous verrons plus loin les intéressants travaux, l'en a retiré. Après des fractionnements très longs effectués sur 20^{kg} d'essence française, il a isolé un carbure de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -22^{\circ}, 1$, distillant à 164° .

J'ai étudié ce carbure ainsi que les produits qui le précèdent ou le suivent dans la distillation. Comme je l'ai dit plus haut, il est cristallisable. Les mélanges dont la rotation sous 20^{cm} est voisine de -55° pour le jaune (proportions égales de β et α pinène) ont une vitesse de cristallisation nulle. Si l'on examine les carbures à rotation moindre, contenant par conséquent plus de β pinène, on voit que la vitesse de cristallisation reprend des valeurs mesurables

Rotations (20 ^{cm}).....	-50°	-41°	$-39^{\circ}, 0$	-36°	-32°
Points de fusion.....	-53°	-52°	-50°	»	»
Vitesse de cristallisation					
à -70°	0	36 ^{mm} ,5	70 ^{mm}	22 ^{mm}	6 ^{mm}

La vitesse de cristallisation, très grande, est maximum pour le produit dont la rotation est 39° ; on peut admettre que c'est lui qui représente le β pinène le plus pur. Comme sa rotation est presque exactement celle prévue par l'étude de la distillation, c'est à ce produit que se rapportent les constantes suivantes, caractéristiques du β pinène :

$$d_{15} = 0,875, \quad n_D^{15} = 1,478, \quad [\alpha]_D = -22^{\circ}, 1.$$

Dispersion rotatoire naturelle.

$\lambda = 656.$	589.	578.	546.	492.	436.
0,81	1	1,032	1,105	1,160	1,125

On voit que la courbe de dispersion rotatoire présente un maximum vers $\lambda = 0^{\mu}, 465$. La dispersion naturelle du corps est donc anormale. Ce fait était déjà à prévoir, même à l'examen de la courbe théorique, qui présente ce maximum vers $0^{\mu}, 450$.

L'étude des rotations magnétiques montre que le pinène β est un peu plus actif que le pinène α et que sa dispersion rotatoire magnétique est légèrement plus grande :

Rot. magn. : raie D..... $9^{\circ}, 03$

Dispersion rotatoire magnétique.

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,79	1	1,04	1,18	1,49	1,97

La dispersion magnétique est normale. *Le pinène β s'écarte donc de la loi de Wiedemann qui ne présente pour ce corps aucune signification.*

PROPRIÉTÉS D'UNE ESSENCE QUELCONQUE. — La plupart des travaux antérieurs, tant physiques que chimiques, publiés sur l'essence de térébenthine, ont porté, soit sur l'essence brute, soit sur l'essence rectifiée, c'est-à-dire sur le produit qu'on obtient en éliminant grossièrement les carbures moins volatils dont le point d'ébullition est voisin de 175° – 180° . D'après ce qui précède, l'essence rectifiée est donc constituée presque uniquement par un mélange en proportions comparables des deux pinènes α et β . Il en résulte que : 1° les déterminations physiques antérieures ne se rapportent à aucun corps défini; 2° les dérivés préparés par voie chimique ne sont caractéristiques ni de l'un ni de l'autre carbure.

(a) *Déterminations physiques.* — Il ne semble pas la plupart du temps qu'on ait pris de précautions spéciales pour éviter l'oxydation de l'essence ⁽¹⁾. C'est un fait bien connu que l'essence de térébenthine s'oxyde rapidement à l'air; elle s'épaissit, sa densité et son indice augmentent, le pouvoir rotatoire varie dans des sens différents suivant les essences. Si l'on prend par exemple les densités et indices donnés par Disch et si on les compare à ceux que j'ai donnés ci-dessus, on trouve que leurs valeurs sont beaucoup plus élevées. Par exemple, la densité de l'essence américaine de Disch est $d_{19}^0 = 0,9102$; il en résulte que cette essence devait être fortement oxydée. Ces produits d'oxydation sont assez mal connus, mais ils sont faciles à éliminer par rectification.

L'essence rectifiée possédera les propriétés d'un mélange des deux pinènes α et β , c'est-à-dire d'abord une densité et un indice intermédiaires. Les deux corps ayant des propriétés magnéto-optiques très voisines, l'essence rectifiée possédera sensiblement les mêmes; la dispersion magnétique en particulier sera voisine de 1,95 pour la raie bleue du mercure ⁽²⁾. La dispersion naturelle sera au contraire très variable, selon les proportions et la nature des carbures constitutifs.

C'est, par exemple, le résultat qu'on obtient en étudiant les mélanges de α et de β pinène produits par la distillation; on constate que l'activité et la dispersion magnétique augmentent très légèrement quand on se rapproche des fractions moins volatiles, alors que l'activité et la dispersion naturelles subissent les variations considérables qu'on a vues plus haut.

Exemple: trois fractions de l'essence allemande, dis-

⁽¹⁾ Il est nécessaire d'enfermer l'essence aussitôt distillée dans des flacons *pleins*, cachetés ou scellés à la lampe.

⁽²⁾ Ce n'est pas le cas pour les essences de Disch; Fr. 1,88; All. 1,99; Am. 2,00.

persion magnétique :

	α_D (20 ^{cm}).	Rm (raie D).	656.	589.	546.	436.
I.....	+32 ⁰	1110	0,79	1	1,175	1,944
II.....	+22	1144	0,79	1	1,183	1,949
III.....	-20	1160	0,786	1	1,185	1,960

L'activité magnétique de l'essence rectifiée est ainsi plus forte que celle du pinène α . Pour comparer mes résultats à ceux obtenus par *Perkin*, j'ai déterminé la rotation magnétique de l'eau, elle est 7°, 15 (raie D). Les rapports entre les rotations des deux pinènes et celle de l'eau sont alors : pinène α 1,165, pinène β 1,26. *Perkin* indique 1,18; le rapport est intermédiaire; il correspond bien à un mélange des deux corps.

En première approximation, on peut de plus admettre que la dispersion magnétique est constante pour les diverses essences et représentée par 1,95; pour que l'une d'elles suive la loi de Wiedemann, il faut que la dispersion naturelle puisse prendre cette valeur; on voit qu'il n'en peut être ainsi que pour l'essence française pour laquelle il est facile d'imaginer un mélange qui suive la règle de Wiedemann. Or, les expériences de Wiedemann ont précisément porté sur l'essence française et il est à remarquer que les nombres donnés par Wiedemann pour la dispersion naturelle de cette essence sont sensiblement plus élevés que ceux que j'ai trouvés; ils se rapprochent donc de la dispersion magnétique, il n'est pas impossible que Wiedemann ait été ainsi conduit à énoncer comme une loi générale un fait qui n'était qu'une simple coïncidence.

(b) *Propriétés chimiques. Identité du pinène β .* — Ainsi que je l'ai dit plus haut, toutes les recherches chimiques ont porté sur l'essence simplement rectifiée, c'est-à-dire sur un mélange en proportions comparables des

deux pinènes α et β . Les dérivés les plus importants et qu'on a l'habitude de considérer comme caractéristiques du pinène sont :

1° *Le chlorhydrate solide* (produit d'addition de HCl). Nous verrons plus loin que les deux carbures concourent à sa formation ; il n'est donc pas caractéristique de l'un ou de l'autre.

2° *Le nitrosochlorure* (produit d'addition de NaCl). Les recherches de Wallach ont montré que la décomposition de ce corps redonnait du pinène *inactif*. La densité indiquée est celle du pinène α . Il serait intéressant de voir si ce corps possède toutes les propriétés du pinène α , en particulier s'il est cristallisable.

3° *Les produits d'oxydation* (glycols, acides). J'ai déjà indiqué que Bayer avait obtenu, dans l'oxydation de l'essence par le permanganate de potassium, un acide nouveau dont le sel de Na se distingue de ceux des acides déjà connus par sa très faible solubilité dans l'eau. Cet acide (nopinique) était un produit d'oxydation d'un carbure (nopinène) mélangé au pinène dans l'essence de térébenthine ; la quantité très faible d'acide obtenu (1^g pour 100^g d'essence française) semblait indiquer que le nouveau carbure existait en quantité très faible dans l'essence. Les travaux postérieurs (1) ont montré que les fractions moins volatiles donnaient un rendement supérieur (7^g,60 pour 100^g de la fraction 162-163), le nopinène semble donc se concentrer dans ces fractions ; or, comme nous n'avons trouvé, à côté du pinène α , qu'un seul carbure qui est également moins volatil, il s'ensuit que le nopinène de Bayer n'est autre que le pinène β (2). La formation d'acide

(1) ASCHAN et AHLSTRÖM, *loc. cit.* — SCHIMMEL et C^{ie}, *Bulletin*, 1908-1909.

(2) La notation pinène β n'apporte aucune perturbation, il se trouve en effet qu'elle a été employée souvent de préférence à celle du nopinène.

nopinique est donc caractéristique du pinène β . Peut-elle servir à le doser ? D'après la quantité de sel de Na obtenue par oxydation de l'essence française, la teneur en nopinène ne saurait dépasser 2 pour 100; nous avons vu qu'elle était supérieure à 30 pour 100; la plus grande partie du pinène β échappe donc à l'oxydation et *celle-ci est insuffisante pour doser le nopinène* (1).

Depuis le commencement de mes recherches (1907) la connaissance du nopinène est un peu plus avancée. A partir de l'acide nopinique, Wallach a réussi, par une série de réactions à rendement malheureusement faible, à régénérer le nopinène. Les constantes indiquées (indice, rotation pour la raie D) se rapprochent beaucoup de celles que nous avons trouvées pour le carbure extrait de l'essence française; les valeurs différentes données pour deux échantillons montrent que le carbure ainsi régénéré n'est pas encore pur. Le rendement en acide nopinique à partir de ce carbure n'est pas quantitatif, l'auteur indique qu'il est simplement amélioré. Il serait également intéressant de vérifier que le pinène β ainsi régénéré est bien identique à celui qui est présent dans l'essence, c'est-à-dire qu'il est cristallisable et qu'il possède la dispersion rotatoire anormale.

4° *Les produits d'hydratation* (terpine, terpinéol, etc.) J'ai indiqué plus haut un procédé d'hydratation dû à MM. Bouchardat et Lafont et qui consiste à mettre en contact l'essence et l'acide acétique cristallisable. Une partie de l'essence échappe à l'hydratation; le pouvoir rotatoire du carbure ainsi récupéré a augmenté. Une explication simple se présente de suite à l'esprit, c'est que le β pinène s'est hydraté plus vite que l' α pinène; le carbure restant serait donc plus pur. Cette explication a été donnée par MM. Barbier

(1) C'est cependant ce procédé qui est employé, en particulier par les chimistes de la maison Schimmel et C^{ie}.

et Grignard qui ont montré qu'en effet le carbure récupéré ne donnait plus par oxydation qu'une quantité insignifiante de nopinane de Na. Guidé par la même idée, au moment où je cherchais à isoler le pinène α , j'avais essayé, avant de connaître les recherches de MM. Barbier et Grignard, la méthode de Bouchardat et Lafont. J'ai employé les deux procédés indiqués par ces auteurs : 1° par contact de l'acide à froid pendant 6 mois; 2° par contact à 100° pendant 3 jours environ. Le carbure était récupéré par distillation dans le vide; on séparait ainsi, en particulier par le deuxième procédé, du limonène actif formé pendant la réaction. Les résultats suivants se rapportent à la fraction 155-156 :

	α_D (20°)	Dispersion ($\lambda = 436$).
Essence initiale	—69,9 ⁰	1,93
» récupérée. { n° 1 à froid....	—75,00	2,02
{ n° 2 à 100°....	—86,9	2,04

La rotation est augmentée, la dispersion également, il semble donc bien que le β pinène ait disparu. Si l'on essaie de faire cristalliser l'essence dans le bain d'acide carbonique solide et d'acétone, la cristallisation réussit avec la première; mais le point de fusion n'est plus — 50°, il s'est abaissé notablement (— 57°); d'autre part la vitesse de cristallisation, égale à 3^{mm} par minute pour l'essence initiale, est devenue insignifiante, et certainement inférieure à 0^{mm},5. La deuxième essence, refroidie à — 75°, n'a pas cristallisé, même en présence d'un germe pris dans l'essence gauche ordinaire.

Il en résulte que la disparition du β pinène n'est pas suffisante pour expliquer les propriétés de la nouvelle essence. Il est nécessaire de supposer qu'un nouveau carbure est apparu pendant la réaction. Bouchardat et Lafont ont indiqué eux-mêmes qu'il se formait probablement du

camphène. Sa formation serait surtout sensible à 100° . Les propriétés du camphène permettent, en effet, d'expliquer toutes les particularités signalées : 1° nous verrons plus loin que le camphène est plus actif et plus dispersif que le pinène ; 2° nous avons vu que les mélanges des deux pinènes avaient des points de fusion très voisins (-50° ,

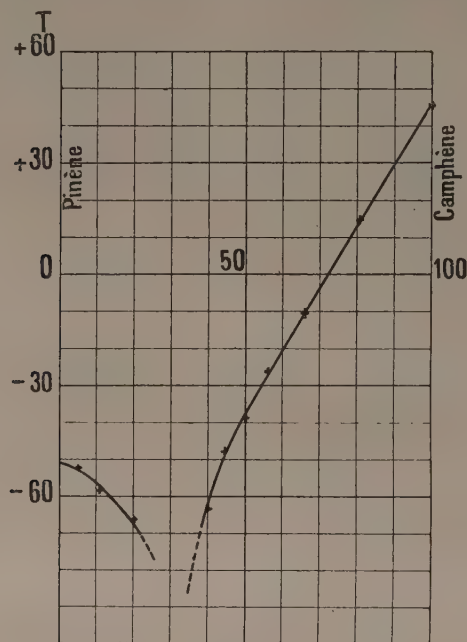


Fig. 6.

52°), or le point de fusion de l'essence n° 1 est nettement plus bas ; il importait de vérifier que les mélanges de camphène et de pinène ont un point de fusion plus bas que le pinène. Dans ce but j'ai déterminé la forme de la courbe de fusion des mélanges pinène-camphène (*fig. 6*). Le pinène est celui de l'essence d'Alep (F. -50°), le camphène est artificiel (F. $+45^{\circ}$). La courbe est construite avec les coordonnées ordinaires ; en abscisses, les

proportions des deux corps dans le mélange, en ordonnée la température à laquelle apparaît un cristal dans la solution refroidie. Je n'ai pu opérer au-dessous de -70° , j'ai vérifié seulement que deux mélanges contenant respectivement 34,9 et 24,9 pour 100 de camphène ne cristallisaient pas à cette température. L'eutectique fond donc à une température plus basse, il correspondrait à peu près à 30 pour 100 de camphène.

L'hydratation par l'acide acétique a été rendue beaucoup plus commode par MM. Barbier et Grignard, grâce à l'emploi d'un catalyseur (acide benzène-sulfonique) qui permet d'opérer en 30 minutes. Les produits d'hydratation n'étant pas les mêmes que ceux obtenus par la méthode de Bouchardat et Lafont, j'ai voulu voir si le carbure récupéré était plus pur. Les résultats sont identiques à ceux obtenus par la méthode précédente à froid; l'essence récupérée fond à -58° , $\alpha_D = -80^{\circ}, 2$; dispersion 2,03. La vitesse de cristallisation est plus faible que celle de l'essence initiale. Il n'est donc pas impossible que ce carbure renferme aussi du camphène produit pendant la réaction. Or, les expériences mêmes de Barbier et Grignard leur ont permis d'isoler, après hydratation presque totale de l'essence, du camphène. Il n'est donc pas certain que le camphène isolé par MM. Barbier et Grignard soit, comme ces auteurs l'indiquent, contenu *normalement* dans l'essence française.

Quoi qu'il en soit, il est certain que la méthode d'hydratation par l'acide acétique n'est pas un procédé de purification du pinène α extrait de cette essence. Jusqu'à présent, la seule méthode permettant de doser les deux pinènes est celle que j'ai donnée. Nous allons indiquer une nouvelle réaction quantitative qui permettra de contrôler les résultats précédents.

CHAPITRE II.

L'HYDRURE DE PINÈNE.

L'hydrogénation de l'essence de térébenthine a été réalisée par Berthelot au moyen de l'acide iodhydrique ⁽¹⁾, puis par Sabatier et Senderens par l'hydrogène et le nickel réduit ⁽²⁾; le corps obtenu se révèle comme saturé; il brunit au contact de l'air (Sabatier); les auteurs ne donnent aucun renseignement sur son activité optique.

Dans une série de recherches récentes ⁽³⁾, M. Vavon a hydrogéné de nouveau l'essence de térébenthine. L'essence, additionnée de noir de platine est agitée dans une atmosphère d'hydrogène; elle absorbe rapidement ce gaz, sans élévation sensible de température; une molécule d'essence (136^s) absorbe intégralement 1^{mol} d'hydrogène (22^l,5). L'hydrogénation du pinène α (extrait du pin d'Alep) donne un hydrure C¹⁰H¹⁸ dont voici quelques constantes :

Ébullition à 166°, Fusion à -45°;

$$d_{16} = 0,861, \quad n_D^{20} = 1,4620.$$

Le corps ne se surfond pas dans un tube capillaire.

Ce corps possède l'activité optique $[\alpha]_D^{15} = +22^{\circ},7$.

Dispersion rotatoire naturelle :

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,770	1	1,046	1,206	1,555	2,150

On voit que sa dispersion est plus grande que celle du pinène dont il dérive.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 15, 787.

(2) *Ann. Chim. et Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 139.

(3) *Comptes rendus*, t. CXLIX, 29 novembre 1909, t. CL, 2 mai 1910,

Dispersion rotatoire magnétique :

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,79	1	1,04	1,18	1,48	1,95

Rotation magnétique, raie D : $7^{\circ}, 90$.

L'hydrure a une activité magnétique plus faible que celle du pinène. La dispersion magnétique est presque exactement la même. Il en résulte que *l'hydrure de pinène s'écarte encore beaucoup plus que le pinène de la règle de Wiedemann*.

L'hydrure dont nous venons de donner les propriétés est obtenu au moyen de l' α -pinène dextrogyre extrait du pin d'Alep; que donne l'hydrogénation du β -pinène? M. Vavon a résolu cette question en étudiant l'hydrogénation des fractions obtenues en distillant une essence quelconque.

Toutes ces fractions donnent avec un rendement quantitatif le même hydrure. Le point d'ébullition, la densité, l'indice, etc. restent constants. Le pouvoir rotatoire seul varie; il prend toutes les valeurs entre $+22^{\circ}, 7$ et $-22^{\circ}, 7$ (raie D). Les expériences ont porté sur les essences que j'ai étudiées plus haut (française, allemande, américaine). Voici, par exemple, quelques-uns des résultats; les rotations sont données sous 20^{cm} pour la radiation jaune du mercure $\lambda = 578$:

Essence française.

Essences.....	$-76^{\circ}, 5$	-65°	$-52^{\circ}, 5$	$-39^{\circ}, 6$	(β . pinène)
Hydrures.....	$-37^{\circ}, 5$	$-38^{\circ}, 3$	$-38^{\circ}, 9$	$-40^{\circ}, 6$	

Essence allemande.

Essences...	$+47^{\circ}, 2$	$+22^{\circ}, 1$	$+5^{\circ}$	$-7^{\circ}, 5$	$-16^{\circ}, 7$	-28°
Hydrures..	$+22^{\circ}, 3$	$+3^{\circ}, 1$	$-9^{\circ}, 1$	$-18^{\circ}, 2$	$-25^{\circ}, 4$	-32°

Essence américaine.

Essences.....	$+13^{\circ}, 8$	$+7^{\circ}, 2$	$-1^{\circ}, 2$	$-17^{\circ}, 7$	$-33^{\circ}, 4$	
Hydrures.....	$+5^{\circ}, 8$	0°	$-7^{\circ}, 5$	$-21^{\circ}, 9$	$-35^{\circ}, 7$	

La rotation de l'hydrure du pinène d'Alep est dans les mêmes conditions $+40^{\circ}, 9$; on voit que l'hydrure du β -pinène est presque exactement symétrique.

Tous les hydrures obtenus possèdent la même dispersion rotatoire; en particulier l'hydrure de l'essence américaine ($+7^{\circ}, 2$) est inactif pour toutes les couleurs du spectre.

Ces hydrures, différents seulement au point de vue du pouvoir rotatoire, sont donc constitués par des mélanges en proportions variables des deux inverses optiques de l'hydrure de pinène et l'étude de ce corps répond admirablement à la question que nous nous étions posée au début, savoir si l'espèce chimique possède *une* dispersion rotatoire (¹).

Le pouvoir rotatoire magnétique de ces divers corps est le même que celui de l'hydrure étudié ci-dessus; il en résulte qu'il serait avantageux, pour simplifier l'étude de la rotation magnétique, d'opérer précisément sur l'hydrure inactif; nous reviendrons plus loin sur ce point.

J'ajouterai pour terminer que, dans l'hypothèse où les deux pinènes α et β donnent le même hydrure, on peut calculer *a priori* la rotation de cet hydrure pour une essence quelconque, connaissant les propriétés des deux pinènes qu'elle renferme, ou inversement, connaissant la rotation de l'hydrure, déduire celle des deux carbures; cette étude a été faite également par M. Vavon; les résultats qu'elle donne (*loc. cit.*) confirment aussi bien que possible ceux que j'avais obtenus par l'étude de la dispersion rotatoire.

(¹) Le fait que les deux pinènes α et β donnent le même hydrure s'explique très simplement à l'aide des formules proposées pour ces deux corps. Elles ne diffèrent en effet que par la place de la double liaison; l'hydrogénation supprimant celle-ci, les deux hydrures sont identiques.

CHAPITRE III.

LE LIMONÈNE.

L'essence de citron est beaucoup plus active que l'essence de térébenthine; elle renferme comme constituant principal un carbure de même composition dont l'étude est beaucoup plus avancée que celle du pinène : c'est le limonène ou citrène dextrogyre. Il existe également dans l'essence de carvi (carvène). C'est de cette essence que je l'ai retiré; j'ai obtenu ainsi un produit homogène, très actif :

$$\begin{aligned} \text{Éb. : } 71^{\circ}\text{--}72^{\circ} \text{ sous } 26^{\text{mm}}, \quad n_D^{15} &= 1,4747, \\ d_{15} &= 0,846, \quad [\alpha]_D^{15} = +122^{\circ}, 1. \end{aligned}$$

Des essais pour faire cristalliser ce carbure ne m'ont rien donné; à -75° il reste liquide. C'est un corps très bien connu au point de vue chimique; il possède des dérivés cristallisés (chlorhydrate, bromure) caractéristiques. M. Vavon a préparé par la méthode indiquée son hydrure $C^{10}H^{20}$. Il est complètement inactif (rotation inf. à 1' sous 4^{cm}); l'hydrogénation est donc totale (dans les mêmes conditions la rotation du limonène est 43°).

Les déterminations sur le limonène ont donné les résultats suivants :

Dispersion rotatoire naturelle.

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,780	1	1,045	1,192	1,530	2,055

Dispersion rotatoire magnétique.

0,79	1	1,04	1,18	1,49	1,97
------	---	------	------	------	------

Rotation magnétique; raie D. $9^{\circ}, 15$

$$\frac{R_m}{R_m \cdot H^2O} = 1,28 \text{ (Perkin } 1,26).$$

Le limonène ne suit pas la règle de Wiedemann. — La dispersion magnétique est à peu près celle du β pinène, c'est-à-dire, sensiblement la même que celle des trois corps précédents.

Des quatre corps définis étudiés jusqu'ici, aucun ne suit la règle de Wiedemann. — La dispersion magnétique est à peu près la même pour tous; la dispersion naturelle, au contraire, prend des valeurs très différentes.

Ce fait est-il général? J'ai cherché à le vérifier en étudiant un corps pour lequel la dispersion naturelle est beaucoup plus grande que celles que nous venons de voir. Il s'agit du camphre. Cette étude m'a conduit à celle d'un certain nombre de corps voisins et à des vérifications nouvelles des principes généraux déjà indiqués.

CHAPITRE IV.

LE CAMPHRE.

Le camphre existe à l'état naturel sous les deux formes droite et gauche; le camphre droit est de beaucoup le plus répandu; il s'extrait du *Laurus camphora*, arbre répandu au Japon et à Formose; il est souvent désigné sous le nom de *camphre du Japon* ou *camphre des Laurinées*. Le camphre gauche existe, par exemple, dans l'essence de matricaire.

Le camphre est un solide blanc, fondant à 178° , bouillant à 209° sous la pression atmosphérique, qu'on peut obtenir en assez beaux cristaux par sublimation.

L'étude chimique de ce corps est très avancée; on en trouvera les résultats dans le Dictionnaire de Würtz; l'article de M. Haller ⁽¹⁾ renferme tous ceux qui sont antérieurs à 1897; pour les travaux postérieurs, on con-

(¹) *Dictionnaire de Würtz*, 2^e supplément; Art.: Camphre.

suivra l'article de M. Blanc ⁽¹⁾ paru également dans le deuxième supplément.

Le camphre possède le pouvoir rotatoire, à l'état solide, à l'état de fusion ou de dissolution, à l'état de vapeur. La grande dispersion naturelle est connue depuis Biot; Arndsen ⁽²⁾ l'a mesurée pour les raies du spectre solaire (de C à e).

Le camphre est solide; à cause de son point de fusion élevé, il est commode seulement à étudier en dissolution. Toutes les études antérieures ont été faites sur le camphre des Laurinées; sauf celles d'Arndsen et de Winther déjà citées, les mesures ont porté seulement sur la raie jaune du sodium. On trouvera les résultats de toutes les mesures dans les Tables de Landolt et de Dufet. Le pouvoir rotatoire du camphre varie, dans tous les dissolvants avec la concentration. Vogel a étudié les solutions dans les alcools et acides organiques; les variations sont très considérables, le pouvoir rotatoire diminue généralement en même temps que la concentration ⁽³⁾.

J'ai d'abord cherché un dissolvant qui n'influe pas sur le pouvoir rotatoire: c'est le cas de l'éther ordinaire et de l'hexane ⁽⁴⁾. Voici, par exemple, les résultats des mesures faites sur les solutions dans l'éther. Le camphre a été recristallisé dans l'alcool; l'éther a été distillé sur le sodium.

Solutions.	Concen- trations.	Rotations (20 ^{cm} , $\lambda = 578$).	$[\alpha]$.
I.....	40,04	45°. 42'	+57°, 00
II.....	19,72	22°. 30'	+57°, 05
III.....	5,00	5°. 43'	+57°, 1
IV.....	3,04	3°. 30'	+57°, 5

⁽¹⁾ *Dictionnaire de Würtz*, 2^e supplément: Série terpénique.

⁽²⁾ ARNDSSEN, *loc. cit.*

⁽³⁾ VOGEL, *Inaug. Dissertation*; Berlin, 1892.

⁽⁴⁾ C'est aussi le cas de l'huile d'olive (Chabot).

Le pouvoir rotatoire est constant et égal à $+57^{\circ},00$; les différences sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

De même, dans l'hexane, le pouvoir rotatoire est $+57^{\circ},7$; il en résulte que, dans ces deux dissolvants, la dispersion rotatoire naturelle est indépendante de la concentration.

Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas du tout de même pour les dissolutions faites dans l'alcool méthylique par exemple, où le pouvoir rotatoire dépend de la dilution.

Pour l'étude de la dispersion magnétique, il est d'abord nécessaire de tracer la courbe de dispersion rotatoire des dissolvants. J'indique la rotation magnétique pour la raie D et la dispersion. Le champ garde la même valeur que précédemment.

ÉTUDE DE L'ÉTHER ET DE L'HEXANE. — DISPERSION MAGNÉTIQUE DE CES DEUX DISSOLVANTS. — *Éther*. — Distillé sur le sodium. Rotation magnétique, raie D, $6^{\circ}5'$.

$$d_{15} = 0,7146. \quad (\text{Rapport à l'eau, } 0,850. \text{ P} - 0,836.)$$

Dispersion.

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,80	1	1,04	1,165	1,47	1,91

Hexane. — Je désigne sous ce nom le produit qu'on obtient dans le fractionnement de l'éther de pétrole et qui distille entre 65° et 75° . J'en ai recueilli 2^l environ sur 20^l d'éther.

$$d_{15} = 0,6717. \quad \text{Rotation : raie D} \dots \dots 6^{\circ}75' (1).$$

(1) La rotation, rapportée à l'eau, est $0,947$; Perkin indique $1,08$. L'accord est loin d'être satisfaisant. Il faut remarquer que l'hexane que j'ai employé est un mélange certainement très complexe. Schönrock indique pour l'hexane $1,39$.

Dispersion.

0,78 1 1,04 1,175 1,48 1,93.

I. Solution de camphre dans l'éther.

Camphre....	112 ^g ,85	Densité de la solution à 15° = 0,8385
Éther.....	90 ^g ,10	Concentration = 46,6

Rotations naturelles (tube de 60^{cm}).

656.	589.	578.	546.	492.	436.
112° 47'	153° 10'	161° 25'	193° 32'	273° 30'	446° 58'

Rotations magnétiques.

5° 19'	6° 47'	7° 3'	7° 58'	10° 00	13° 8'
--------	--------	-------	--------	--------	--------

On déduit de suite de ces nombres la dispersion naturelle du camphre et la dispersion magnétique de la solution, c'est-à-dire :

	656.	589.	578.	546.	492.	436.
Dispersion naturelle...	0,736	1	1,053	1,262	1,785	2,918
» magnétique.	0,78	1	1,04	1,175	1,47	1,93

On retrouve la grande dispersion naturelle, très supérieure à celle des corps déjà étudiés. La dispersion magnétique de la solution est à peine différente de celle de l'éther. On peut en déduire de suite que celle du camphre en sera voisine. Il est cependant nécessaire de calculer l'activité magnétique du camphre pour chacune des raies. Je vais indiquer sur cet exemple comment on conduit le calcul.

La solution ayant une densité 0,8385; dans le poids 100 *d* gr. de solution, soit 83^g,85, il y a

Éther.....	37 ^g ,25
Camphre.....	46 ^g ,60

or, les rotations magnétiques sont respectivement pour le

solvant et la solution :

	656.	589.	578.	546.	492.	436.
Solvant....	292'	365'	380'	425'	537'	698'
Solution...	319'	407'	423'	478'	600'	788'

Prenons, par exemple, la raie 546; soit x la rotation que donnerait le camphre pur dans les mêmes conditions; la formule que nous avons donnée plus haut s'écrit de suite

$$x = \left(47800 - \frac{37,25 \times 425}{0,715} \right) \frac{1}{46,6}$$

(0,715 est mis à la place de 0,7146);

on trouve ainsi

$$x = 550.$$

De même pour les autres raies. Les valeurs ainsi calculées sont

	656.	589.	578.	546.	492.	436.
	369'	465'	483'	550'	687'	908'
Dispersion.....	0,775	1	1,04	1,18	1,48	1,95

La dispersion magnétique du camphre est donc à peu près celle du pinène; elle est très différente de la dispersion naturelle; le camphre est donc une exception nouvelle à la règle de Wiedemann.

II. Solution dans l'hexane.

Camphre.....	125 ^e ,75	Densité de la solution..		0,7796		
Hexane.....	163 ^e ,55	Concentration.....		33,97		
	656.	589.	578.	546.	492.	436.
R _n ...	77° 36'	106° 14'	112° 10'	135° 00'	189° 48'	311° 32'
R _m ..	5° 36'	7° 5'	7° 23'	8° 19'	10° 35'	13° 43'

Rotations magnétiques calculées pour le camphre; on a de même dans 77^e,96 de solution :

Hexane.....	43 ^e ,99
Camphre.....	33 ^e ,97
R _m ..	{ solvant.... 317' 405' 422' 476' 600' 782'
	{ solution... 336' 425' 443' 499' 635' 823'

Rotation magnétique pour le camphre.

378' 471' 490' 551' 710' 914'

Les valeurs ainsi calculées concordent (sauf pour la raie plus faible 492) avec celles déduites de la solution précédente. Les deux dispersions ont alors les valeurs ci-dessous :

$n \dots$	0,730	1	1,055	1,270	1,790	2,930
$m \dots$	0,80	1	1,04	1,17	1,505	1,94

La conclusion énoncée plus haut est confirmée. *Le camphre forme une exception caractérisée à la règle de Wiedemann.*

Il aurait été nécessaire de vérifier que la rotation magnétique calculée est indépendante de la concentration. Le camphre n'est pas assez soluble dans l'éther pour qu'il soit facile d'avoir deux solutions à concentrations très différentes et cependant assez fortes pour donner des résultats certains. J'ai fait cette étude avec le chlorhydrate de pinène. On en trouvera les résultats plus loin. Il n'était pas inutile non plus de chercher comment se comportent au point de vue magnétique les dissolvants qui influent sur le pouvoir rotatoire naturel ; j'ai fait ces mesures avec l'alcool méthylique. Comme c'est le dissolvant qui m'a servi pour les mesures dans l'ultraviolet, j'indiquerai les résultats des mesures dans le spectre visible en même temps que ceux dans l'ultraviolet. La concordance des nombres donnés par l'étude des solutions dans l'éther et l'hexane montre d'ailleurs que la rotation magnétique ne dépend pas du dissolvant. On verra que les résultats sont les mêmes pour les solutions dans l'alcool méthylique.

La rotation magnétique est $7^{\circ},8$:

$$\frac{R_m}{R_m H^2 O} = 1,09 \quad (\text{Perkin } 1,10).$$

CHAPITRE V.

LES BORNÉOLS.

a. Le bornéol ordinaire ou bornéol α (1). — Au point de vue chimique, le camphre $C^{10}H^{16}O$ possède la fonction cétone ; il doit donc lui correspondre un alcool secondaire $C^{10}H^{18}O$; cet alcool oxydé donnera le camphre.

Or, on connaît depuis longtemps un produit naturel possédant ces propriétés. C'est le bornéol, corps solide, qui s'extrait du *Dryobalanops camphora* et qu'on a désigné au début à cause de sa provenance sous le nom de *camphre de Bornéo*. Ce bornéol est dextrogyre : $[\alpha]_D = +37^\circ$ environ. Il cristallise en belles lames hexagonales, qui fondent vers 208° . On connaît également son antipode optique, le bornéol gauche $[\alpha]_D = -37^\circ$ qui existe dans l'essence de valériane et qui s'extrait couramment en Extrême-Orient du *Blumea balsamifera* (bornéol *n'gai*). Indépendamment de ces deux corps qui représentent la variété active pure, on trouve dans un grand nombre de plantes des bornéols d'activité intermédiaire. M. Haller a démontré qu'ils étaient constitués par des mélanges en proportion variable des deux inverses optiques.

J'ai étudié le bornéol en solution dans l'éther, puis dans l'alcool méthylique. Le bornéol employé est gauche.

1. *Solution dans l'éther.* — Les résultats sont les suivants :

Le pouvoir rotatoire dans l'éther est indépendant de la concentration et égal à $-39^\circ,3$ pour la raie jaune du mercure ($-37^\circ,5$ pour D) ;

(1) Voir *Dictionnaire de Würtz*, 2^e supplément, t. I; Art: Camphol,

2° La dispersion rotatoire naturelle est forte :

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,785	1	1,046	1,195	1,53	2,060

3° La dispersion rotatoire magnétique est analogue à celle du camphre :

λ	656.	589.	578.	546.	492.	436.
	0,79	1	1,04	1,17	1,48	1,945

Rotation magnétique : raie D 8°,19

II. *Solution dans l'alcool méthylique.* — Le bornéol n'est pas très soluble dans l'éther, les résultats précédents se rapportent à la concentration 22,3. Le corps étant plus soluble dans l'alcool méthylique, j'ai étudié ce dissolvant.

L'alcool méthylique employé était à 99,5 pour 100, c'est-à-dire presque absolu. $d_{15}^{25} = 0,7985$.

Dispersion rotatoire magnétique.

0,81	1	1,04	1,155	1,47	1,915
Rotation magnétique : raie D.....					5°,32

Rapport à l'eau.... 0,745 (Perkin : 0,738)

Solution de bornéol.

Alcool m....	23°,86	Densité de la solution à 15°..	0,8706
Bornéol.....	19°,67	Concentration.....	39,34

Rotations magnétiques de la solution.

λ ..	656.	589.	578.	546.	492.	486.
	306'	382'	398'	437'	564'	737'
Solvant.....	258'	319'	332'	369'	469'	611'

Rotations calculées pour le bornéol.

	386'	481'	509'	568'	723'	946'
Dipersion ..	0,79	1	1,045	1,16	1,49	1,95

On voit que la rotation calculée pour la raie D est $8^{\circ}7' = 8^{\circ},11$.

La dispersion naturelle est la même que dans l'éther, les pouvoirs rotatoires étant un peu plus faibles

$$[\alpha]_D = -36^{\circ}00 \quad (1).$$

Le bornéol s'écarte de la loi de Wiedemann.

b. L'isobornéol ou bornéol β . — L'oxydation du bornéol donne le camphre. Si le bornéol est actif, on obtient du camphre actif, à savoir le camphre droit à partir du bornéol droit, le camphre gauche à partir du bornéol gauche. Inversement, si l'on réduit le camphre droit, par exemple, on peut espérer obtenir le bornéol correspondant. Un assez grand nombre de réducteurs ont été employés; ils donnent des résultats analogues. L'étude optique des produits obtenus présentant un certain intérêt, nous indiquerons comment on réduit le camphre par le sodium.

Réduction du camphre par le sodium. — La réaction est due à M. Baubigny (*Ann. de Chim. et Phys.*, 1870); on dissout le camphre dans le toluène et l'on introduit le sodium en morceaux. On chauffe, le sodium fond et peu après la réaction commence (à 100° environ). La dissolution du sodium n'a pas lieu dans les proportions théoriques; il reste toujours un petit excès. On fait alors passer un courant de CO² jusqu'à prise en masse. On jette dans l'eau, le toluène est décanté. La solution aqueuse est un mélange de campho- et de bornéocarbonate de Na. Si l'on abandonne cette solution à elle-même, le bornéocarbonate instable se décompose; il se dépose du bornéol.

Montgolfier a trouvé (*Ann. de Chim. et Phys.*, 1878) que les propriétés du corps qui se dépose varient d'un bout à l'autre de la précipitation. Le pouvoir rotatoire (2),

(1) Résultat connu pour la concentration: 7,7 (HALLER, *loc. cit.*)

(2) Mesuré par Montgolfier pour la raie D sur des solutions alcooliques.

d'abord droit, s'annule, puis devient gauche. Montgolfier a montré de plus que le corps gauche est différent du bornéol naturel; il l'appelle *camphol instable* (plus tard *isocamphol* et *isobornéol*). Un mélange quelconque obtenu pendant la précipitation reproduit le camphre droit par oxydation. Il en résulte que la réduction du camphre droit donne un mélange de bornéol α droit et de bornéol β gauche. Ce dernier est plus soluble que le bornéol dans les divers solvants, si bien qu'on peut essayer de les séparer par cristallisation fractionnée. Nous verrons tout à l'heure les résultats que donnent ces fractionnements; ils ne peuvent suffire pour préparer les corps purs et la meilleure méthode est encore celle indiquée par Montgolfier; elle consiste à fractionner pendant la précipitation du bornéol.

Voici, par exemple, les résultats que j'ai obtenus en traitant 600^g de camphre. Les pouvoirs rotatoires sont pris pour la raie jaune du mercure, sur des solutions dans l'éther ($C = 20$) :

	Poids.	$[\alpha]$.
1 ^{er} dépôt (1 ^{er} jour).....	200 ^g	+ 6,7 ⁰
2 ^e » (à la fin du 2 ^e jour)...	12	—20
3 ^e » (» 3 ^e »)..	7	—27,7
4 ^e » (» 10 ^e »)..	3	—30,2

Les résultats de Montgolfier sont analogues (¹). Le dernier corps précipité, après une légère purification (sublimation sur la chaux) est considéré par Montgolfier comme représentant l'isobornéol gauche. M. Haller, qui a repris les expériences de Montgolfier et étudié les propriétés de l'isobornéol, arrive aux mêmes résultats; il indique comme pouvoir rotatoire du corps dans l'alcool méthylique pour la concentration 7,7 : $[\alpha]_D = -33^{\circ},9$; celui que j'ai pré-

(¹) Avec cette différence que les pouvoirs rotatoires, mesurés dans l'alcool et pour la raie jaune du sodium sont plus faibles.

paré m'a donné dans le même dissolvant, pour la concentration 8 : $[\alpha]_D = -33^{\circ},2$; le produit est donc bien le même. Il fond à 212° en tube fermé.

Je l'ai étudié en solution dans l'éther.

Solution de bornéol β dans l'éther. — La préparation du corps n'en fournissant que de très faibles quantités, je n'ai étudié dans l'électro-aimant qu'une solution :

Bornéol β $25,50$ Éther..... $65,27$
 $C = 22,3$ (identique à celle du bornéol α).

La solution avait exactement les mêmes rotations magnétiques que celle du bornéol α ; la dispersion magnétique du corps est donc celle du bornéol α .

Au contraire, la dispersion naturelle est beaucoup plus faible⁽¹⁾ :

656.	589.	578.	546.	492.	436.
0,81	1	1,04	1,16	1,45	1,865

$[\alpha]_D = -29^{\circ},00.$

Le bornéol β s'écarte donc de la loi de Wiedemann en sens inverse du bornéol α .

Étude des mélanges de bornéol et d'isobornéol. —

Les deux bornéols α et β ont donc des dispersions rotatoires naturelles notablement différentes ($2,06$ et $1,86$ pour $\lambda = 436$). La différence n'est pas si grande que celle que nous avons trouvée pour les pinènes α et β , mais elle est exactement dans le même sens. Il en résulte que :

1° *Les deux corps ne sauraient donner aucun mélange inactif.* — Si l'on réalise un mélange, inactif pour une radiation verte par exemple, ce mélange sera lévogyre pour le rouge et dextrogyre pour le bleu. Cette simple

⁽¹⁾ J'ai vérifié que la solution du corps dans l'alcool méthylique avait même dispersion.

remarque résout définitivement un problème posé par Montgolfier, à savoir l'existence d'un inactif par compensation, formé par addition du bornéol α droit et du bornéol β gauche. Ce corps n'existe pas. Son inverse, supposé formé des corps $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$, n'existe pas davantage. Aussi bien il était difficile d'admettre que deux corps non inverses optiques puissent donner un inactif par compensation.

2° *Les mélanges des deux corps doivent avoir toutes les dispersions intermédiaires.* — On peut, par exemple, prendre le bornéol déposé le premier jour et le dissoudre dans l'éther de pétrole. La solution est abandonnée à l'évaporation et l'on recueille de temps en temps le bornéol qui cristallise. Le pouvoir rotatoire du produit varie constamment, la dispersion également. J'ai déterminé simplement les pouvoirs rotatoires pour les raies jaune et indigo du mercure (578 et 436). Je joins dans le même Tableau les deux bornéols purs et les bornéols déposés les jours suivants :

	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$	Rapport (dis- persion).
Bornéol α	+39,3 ⁰	+77,5 ⁰	1,97
Dépôt 1.	12,5	26,5	2,12
Bornéol du 1 ^{er} jour. {	» 2. 9,90	21,9	2,21
{	» 4. 3,3	8,2	2,48
{	» 5. — 0,75	+ 2,00	»
Bornéol du 2 ^e jour.....	—22,2	—38,8	1,75
» 3 ^e »	—27,7	—49,3	1,78
Bornéol β	—30,2	—54,0	1,79

On retrouve donc les résultats fournis par l'étude des deux pinènes, les différentes fractions obtenues par cristallisation ont une dispersion continûment croissante. Le n° 5 est inactif pour une certaine radiation verte, lévogyre pour le jaune et dextrogyre pour le bleu. La dispersion

redevient normale pour les mélanges contenant une forte proportion de β -bornéol.

Si l'on marque les points ainsi obtenus sur le graphique portant les courbes de dispersion des deux bornéols, on constate que *ces points divisent les ordonnées relatives aux deux radiations 578 et 436 dans le même rapport*. On vérifie ainsi que les bornéols étudiés sont bien formés par le mélange de deux corps seulement.

Si l'on admet pour le pouvoir rotatoire de l'isobornéol la valeur indiquée, on voit que le produit total obtenu par la réaction de Baubigny ($[\alpha]_D = +3^\circ$ environ) se compose de 52 pour 100 de bornéol α et de 48 pour 100 de bornéol β ; les deux corps s'y trouvent donc à peu près dans les mêmes proportions. On voit de plus que la dispersion rotatoire de ce produit (mesurée par le rapport $\frac{578}{436}$) est beaucoup plus grande que celle du bornéol α .

Remarques sur le pouvoir rotatoire du bornéol β . — Les dissolutions précédentes ont été faites dans l'éther. J'ai montré que le pouvoir rotatoire du bornéol α était constant dans ce solvant. Il en est vraisemblablement de même dans les autres (mesures de M. Haller). Il était nécessaire de vérifier que le bornéol β possédait dans l'éther un pouvoir rotatoire indépendant de la dilution.

Je disposais d'une quantité trop faible de ce corps pour l'étudier en solutions concentrées; j'ai donc réuni tous les bornéols gauches obtenus dans la préparation, puis étudié le pouvoir rotatoire du mélange ainsi constitué. Si ce pouvoir rotatoire est constant, c'est que celui de l'isobornéol l'est aussi. Les résultats sont les suivants :

Solutions.	Concentration.	$[\alpha]_{578}^\circ$
I	15,92	-21,4
II	28,72	-22,0
III	53,8	-21,6

Les valeurs déterminées s'écartent de leur moyenne $21^{\circ},7$ de quantités inférieures aux erreurs d'expérience; on peut considérer que le pouvoir rotatoire est constant.

Dans le but de vérifier comment se comportait ce produit dans un autre dissolvant, j'ai étudié également les solutions dans l'alcool méthylique. Les résultats sont les suivants :

Solutions.	p (bornéol p. 100).	q (alcool).	G.	$[\alpha]$ observé.	$[\alpha]$ calculé.
I...	2,24	97,76	1,8	$-29,2^{\circ}$	$-29,26^{\circ}$
II...	11,25	88,75	9,2	-28,8	-29,00
III..	41,9	58,1	36,4	-28,15	-28,31
IV..	57,95	42,05	51,95	-28,00	-27,94
V...	72,2	27,8	66,8	-27,6	-27,6

Le pouvoir rotatoire varie d'une façon systématique; il diminue quand la concentration croît; la variation de $[\alpha]$ en fonction de q (proportion d'alcool) est à peu près linéaire dans l'intervalle étudié; la formule

$$[\alpha] = -26,95 - 0,0236q$$

représente assez bien ces variations. J'indique les valeurs calculées par cette formule; on voit que les écarts entre le calcul et l'observation sont indifféremment dans les deux sens. Il en résulte que le pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique est $-26,95$. On voit que cette valeur est nettement différente de celle donnée par les solutions dans l'éther. Il semble donc qu'on soit en présence d'un cas où le pouvoir rotatoire vrai ⁽¹⁾ dépend véritablement du dissolvant. D'après les mesures de M. Haller, les valeurs du pouvoir rotatoire pour des solutions à concentration 7,7 sont très variables dans les divers solvants; si ces solutions se comportent comme les solutions dans l'alcool

(1) Extrapolé de la formule.

méthyllique, il est probable que le bornéol β possède dans chaque dissolvant un pouvoir rotatoire propre, voisin de celui déterminé pour la concentration 7,7. Ce pouvoir rotatoire serait donc à peu près de -33° dans l'alcool et -19° dans le toluène (pour la raie D). Considérons alors un mélange des deux bornéols α et β qui soit inactif en solution alcoolique (pour la même radiation). Comme dans le toluène, le pouvoir rotatoire du bornéol β est beaucoup moindre, celui du bornéol α restant le même, le mélange sera dextrogyre en solution toluénique. C'est effectivement le résultat donné par l'expérience

$$[\alpha]_D = +7^\circ.$$

D'après ce qui précède, on voit que le pouvoir rotatoire d'un mélange quelconque dans l'éther sera toujours supérieur au pouvoir rotatoire dans l'alcool méthyllique. Par exemple, le produit principal de la réaction de Baubigny donne dans l'éther $[\alpha]_{578} = +7^\circ,00$ et dans l'alcool méthyllique ($C = 39,34$) $[\alpha]_{578} = +3^\circ,40$.

Malgré ces variations dans le pouvoir rotatoire naturel, la rotation magnétique reste la même. Une solution, dans l'alcool méthyllique à concentration 39,34, du mélange précédent, donne pour les trois raies du mercure 578, 546 et 436 les rotations $367'$, $437'$ et $740'$, c'est-à-dire exactement les mêmes que celle de la solution à même concentration du bornéol α . On vérifie ainsi que les deux bornéols ont bien le même pouvoir rotatoire magnétique.

Pour la raie D, ce pouvoir rotatoire est $8^\circ,15$

$$\frac{R_m}{R_m H^2 O} = 1,14 \quad (\text{Perkin } 1,15).$$

CHAPITRE VI.

LE CAMPHRE ARTIFICIEL.

Le camphre naturel s'écarte considérablement, ainsi que nous l'avons vu, de la règle de Wiedemann. Sa dispersion magnétique est de l'ordre de celle de tous les corps étudiés jusqu'ici ; sa dispersion naturelle est beaucoup plus grande. Le camphre se comporte donc à peu près comme les essences de térébenthine dextrogyres que nous avons étudiées plus haut. Dans ces conditions, peut-on considérer le résultat relatif à la loi de Wiedemann comme acquis ? En d'autres termes, le camphre est-il un corps défini, ou n'est-il pas analogue précisément à ces essences de térébenthine que nous avons démontré être des mélanges ? J'ai déjà dit que l'étude chimique du camphre était incomparablement plus avancée que celle du pinène ; il possède une quantité de dérivés caractéristiques et, quand il est possible de revenir de ces dérivés au camphre, on retrouve le produit initial, avec les mêmes propriétés et en particulier le même *pouvoir rotatoire*. Le pinène régénéré de sa combinaison avec NOCl était au contraire inactif. De plus, on ne connaît pas jusqu'à présent de synthèse, même partielle, du pinène ; on sait, au contraire, depuis plusieurs années fabriquer du camphre artificiel. Il m'a semblé que l'étude de ce produit serait intéressante, en ce sens que la démonstration de son identité de propriétés avec le camphre naturel fournirait une preuve de plus en faveur de l'unité physique de celui-ci.

Le camphre artificiel livré par l'industrie est malheureusement presque inactif ⁽¹⁾. J'ai eu entre les mains trois échantillons de ce produit : le premier, que je m'étais procuré au début de ces recherches, avait une

(1) C'est sur cette inactivité qu'on se base actuellement pour le distinguer du camphre naturel.

déviations lévogyres faibles $[\alpha] = -2^\circ$ pour $\lambda = 578$; j'ai trouvé récemment, dans le commerce, deux autres camphres dont les pouvoirs rotatoires étaient -7° et $+5^\circ$; ils avaient été fabriqués respectivement à partir des essences de térébenthine française et américaine.

La faible activité (-7°) du camphre fabriqué à partir de l'essence française est surprenante; nous verrons, en effet, que les dérivés préparés avec cette essence sont très actifs. D'où vient la perte de l'activité optique? J'ai pensé que beaucoup des opérations industrielles étaient effectuées à température élevée et que, par une série d'opérations faites à température aussi basse que possible, on devait pouvoir préparer un camphre à pouvoir rotatoire plus grand. Un des procédés que j'ai employés m'a donné un produit dont l'activité est comparable à celle du camphre naturel, bien qu'un peu plus faible.

L'étude des produits intermédiaires entre l'essence de térébenthine et le camphre étant intéressante à bien des points de vue; je vais indiquer sommairement les procédés proposés pour la préparation du camphre artificiel. Le lecteur soucieux de se documenter un peu plus sur la question consultera avec fruit les excellents articles de MM. L.-J. Simon et A. Haller (¹).

Tous les procédés industriels utilisent des réactions connues antérieurement.

Le point de départ est, dans tous les cas, l'essence de térébenthine; on se propose d'obtenir le bornéol (α ou β), soit directement, soit sous forme d'éther acétique; une oxydation transforme le bornéol en camphre.

α . L'essence est traitée par l'acide chlorhydrique; on sépare des produits de la réaction un solide, le chlorhydrate de pinène $C^{10}H^{17}Cl$.

(¹) L.-J. SIMON, *La synthèse du camphre* (*Revue du mois*, novembre 1907). — A. HALLER, *Camphre naturel et camphre artificiel* (*Revue scientifique*, 9 octobre 1909).

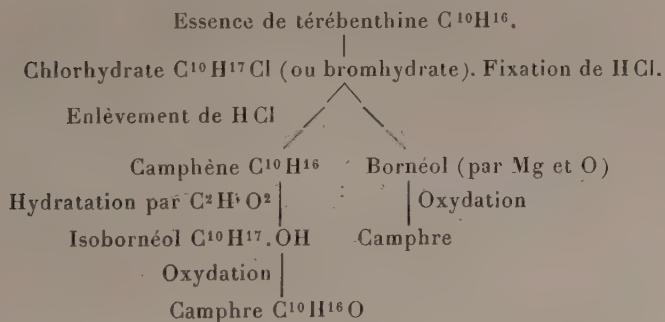
b. A partir du chlorhydrate, les procédés diffèrent :

1° On peut enlever HCl au chlorhydrate de pinène; la réaction donne le camphène $C^{10}H^{16}$, carbure solide, isomère du pinène. Le camphène chauffé avec l'acide acétique donne l'acétate d'isobornyle (Bertram et Wahlbaum (1));

2° Le chlorhydrate de pinène, chauffé avec l'acétate de K et l'acide acétique, donne directement de l'acétate d'isobornyle (Marsh et Stockdale) (2);

3° Le chlorhydrate de pinène est transformé en dérivé magnésien qu'on oxyde; on prépare ainsi le bornéol (Hesse).

J'ai déjà parlé des travaux de MM. Bouchardat et Lafont. Parmi les produits d'hydratation de l'essence de térébenthine, ces auteurs ont isolé l'acétate de bornyle; leur procédé permet donc de passer directement de l'essence de térébenthine au bornéol. La séparation des corps étant, d'après leur Mémoire, assez difficile, je n'ai pas employé leur méthode. J'ai essayé simplement celle de Bertram et Wahlbaum d'une part, puis celle de Hesse. Le schéma des opérations à faire est alors le suivant :



(1) On peut aussi oxyder directement le camphène; on obtient du camphre (Berthelot, Riban, etc.).

(2) Cette réaction revient à la précédente. Le chlorhydrate, traité par l'acétate de potasse, donne du camphène (*Id.*).

Je donnerai quelques indications sur les corps intermédiaires : chlorhydrate de pinène, bromhydrate, camphène.

a. Le chlorhydrate de pinène. — L'essence de térébenthine, quelle que soit sa provenance, absorbe du gaz chlorhydrique. Si la réaction est faite à 15°, après absorption d'une quantité de gaz correspondant à peu près à une molécule de HCl (36^g,5) pour une molécule d'essence (136^g), le liquide se prend en masse. Essorée, cette masse donne un corps cristallisé, blanc, à odeur camphrée, appelé autrefois improprement *camphre artificiel*. Le liquide qui l'accompagne, après saturation par HCl, abandonne encore à froid des cristaux. En refroidissant à — 20°, on arrive à n'avoir plus aucune précipitation. Le rendement en solide varie avec la température de l'expérience, il est maximum aux environs de 30° (Berthelot); il est, par conséquent, inutile de refroidir l'essence pendant la préparation. Toutes les fractions obtenues dans la distillation de l'essence donnent du chlorhydrate solide, avec le même rendement.

Les données relatives au pouvoir rotatoire de ce produit sont très variables; le chlorhydrate est gauche avec l'essence française (Berthelot, Riban); celui des essences droites est peu actif; il arrive même que le chlorhydrate soit gauche, le carbure générateur étant droit (Aschan). Dans des recherches récentes (1), M. Vavon a donné les raisons de ces divergences : les pinènes α et β donnent le même chlorhydrate solide, les résultats concernant le pouvoir rotatoire du chlorhydrate sont, dès lors, identiques à ceux obtenus avec l'hydrure (2).

(1) *Comptes rendus*, 30 mai 1910.

(2) D'après Wallach le chlorhydrate du pinène droit est inactif, ce qui indique que cet auteur a opéré avec un mélange des deux pinènes. Les conclusions qu'il tire de cette inactivité fortuite sont curieuses (*Ann. Liebig*, t. CCLII, p. 156).

Le chlorhydrate ainsi obtenu est assez difficile à purifier; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le point de fusion s'élève et le pouvoir rotatoire augmente. Le point de fusion se fixe vers 133° ; le chlorhydrate obtenu avec le pinène α (de l'essence d'Alep) a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = +37^{\circ},8$; $[\alpha]_D = +36^{\circ},2$. J'ai étudié le chlorhydrate de pinène en dissolution dans l'éther et dans l'hexane.

I. *Solutions dans l'éther.* — Le chlorhydrate possède dans l'éther un pouvoir rotatoire constant et une dispersion constante. La dispersion est la même, quelle que soit la provenance du chlorhydrate.

Solutions étudiées pour l'essence française (chlorhydrate d'une portion de tête):

Densité.	p (¹).	Concentration.
0,735.....	9,11	6,71
0,750.....	15,80	11,87
0,782.....	27,57	21,55
0,810.....	38,64	31,29
0,888.....	63,26	56,20

Les mesures ont été faites seulement pour les cinq radiations : 656, 589, 578, 546, 436. $[\alpha]_D = -34^{\circ},5$.

Les deux dernières solutions ont été étudiées magnétiquement.

Pour le chlorhydrate de l'essence d'Alep, j'ai de même utilisé une solution à concentration 36,84. J'ai, en outre, étudié un grand nombre de chlorhydrates moins actifs, obtenus avec les essences droites.

Dispersion naturelle.

$\lambda = 656.$	589.	578.	546.	436.
0,79	1,044	1,186	2,01	

La dispersion naturelle est celle du pinène α .

(¹) Chlorhydrate pour 100.

Dispersion magnétique.

656.	589.	578.	546.	436.
0,79	1	1,04	1,17	1,95

Rotation magnétique (D) = 7°, 85.

II. *Solutions dans l'hexane.* — Les résultats sont les mêmes. J'indiquerai, par exemple, les mesures magnétiques faites sur trois solutions différentes :

	<i>p.</i>	<i>d.</i>	<i>c.</i>	656.	578.	546.	436.
I.....	31,60	0,7562	23,88	»	442'	504'	822'
II.....	54,15	0,8287	44,85	»	456'	516'	846'
III.....	70,87	0,8899	63,05	358'	476'	538'	886'

L'hexane est celui déjà employé pour le camphre ; on calcule, à l'aide des rotations indiquées, les rotations suivantes pour le chlorhydrate :

	<i>d.</i>	656.	578.	546.	436.
I.....	»	489'	547'	913'	
II.....	»	484'	547'	899'	
III.....	373'	496'	554'	923'	
Valeur dans l'éther...	372'	491'	551'	917'	

La concordance entre les divers résultats est de l'ordre attendu, les valeurs moyennes concordent avec celles indiquées pour l'éther.

D'après les chiffres donnés ci-dessus, on voit que *le chlorhydrate de pinène ne suit pas la règle de Wiedemann.*

Le rapport des rotations magnétiques pour le chlorhydrate et pour l'eau (raie D) est 1,10. Perkin indique 1,19; cette grande différence est attribuable, sans doute, à la mauvaise qualité du chlorhydrate employé par l'auteur.

Le bromhydrate (produit d'addition de HBr) a des propriétés en tous points semblables à celles du chlorhydrate. C'est un solide blanc, fondant après plusieurs

cristallisations à 94° - 95° et possédant pour $\lambda = 578$ un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = + 34^{\circ}, 00$. Sa dispersion naturelle est un peu plus grande.

Il ne suit pas davantage la règle de Wiedemann.

b. Le camphène. — Quand on cherche à enlever HCl au chlorhydrate de pinène, on ne retrouve pas le carbure dont on est parti, mais un carbure nouveau, solide, isomère : le camphène (Berthelot). On a proposé, pour éliminer HCl, un grand nombre de méthodes : j'ai employé celle de Reyckler (¹). Il utilise le phénate de potassium. On dissout la potasse dans le phénol chaud et, après avoir chauffé quelque temps vers 170° pour éliminer l'eau, on ajoute le chlorhydrate; quand la réaction, assez vive, est terminée, on chauffe quelque temps au réfrigérant ascendant, et l'on distille le camphène formé. Le rendement en camphène atteint facilement 80 pour 100.

Le produit ainsi obtenu doit être rectifié; quand on effectue cette rectification, on constate que la température d'ébullition varie considérablement. A la pression ordinaire, le corps passe de 156° à 164° ; il est donc à peu près certain que le camphène ainsi préparé n'est pas un corps pur, bien que le chlorhydrate dont il provient semble être un corps homogène.

Le pouvoir rotatoire des diverses fractions diminue légèrement quand la température d'ébullition s'élève. La dispersion rotatoire reste très approximativement constante; il semble donc qu'on soit en présence d'un mélange de corps à dispersion analogue.

L'étude chimique du camphène, malgré le nombre considérable de travaux publiés, est encore peu avancée. Les différents auteurs qui se sont occupés de la question ayant préparé leurs camphènes par des procédés diffé-

(¹) REYCKLER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XV, p. 371.

rents, il est difficile de les comparer. Les variations considérables dans les constantes physiques indiquées, même dans les propriétés chimiques, semblent montrer que tous les corps étudiés sont des mélanges. Le point de fusion varie, par exemple, de 40° à 55° ; nous avons vu comment, par addition de 10 pour 100 de pinène, le point de fusion s'abaissait de 15° ; or, la présence de 10 pour 100 d'une impureté quelconque est ici fort probable, et en tous cas courante. On sait, par exemple, qu'on est arrivé à caractériser le camphène dans certaines essences naturelles; il fond toujours très bas (40° environ).

La variété chimique *camphène* n'étant pas définie, je me suis contenté d'étudier, pour le camphène que j'avais préparé, la dispersion rotatoire naturelle. J'ai vérifié également que cette dispersion se conservait dans les mélanges avec le pinène. Ceux-ci restant très facilement liquides (pour une faible proportion de pinène), il est facile de les comparer à un des composants.

Voici, par exemple, les résultats obtenus par l'étude d'un camphène préparé avec l'essence française.

Dispersion naturelle (solution dans l'éther C = 28).

$\lambda \dots$	656.	589.	578.	546.	486 (F).	436.
	0,795	1	1,045	1,195	1,630	2,227
	$[\alpha]_D = -81^{\circ},0.$					

on voit que la dispersion rotatoire considérable est intermédiaire entre celle du pinène et celle du camphre.

Mélanges de pinène et de camphène. — J'ai étudié ceux qui m'ont servi aux déterminations sur le point de fusion. Le pinène est celui de l'essence d'Alep (droit); le camphène est gauche, un peu moins actif que le précédent (éb. $159-162^{\circ}$). J'indique seulement les mesures relatives au mélange n° 1 pour les trois raies du mercure 578, 546, 436 (électro-aimant 4^{cm}).

Pinène α. — $d = 0,8632$.

	578.	546.	436.
Rotation naturelle.....	+17° 27'	19° 44'	33° 24'
Rotation magnétique....	525'	593'	982'
$[\alpha]_{578} = + 50^{\circ},3$.			

Mélange n° 1 (F. 15°) ⁽¹⁾. — $d = 0,8708$.

Pinène	4 ^g , 16	R _n	—19° 00'	—22° 00'	41° 9'
Camphène	17 ^g , 61	R _m	538'	607'	1002'
	21,77	$[\alpha]_{578} = - 54^{\circ},3$.			

Les valeurs calculées pour le camphène sont alors

$[\alpha]$	—79°, 00'	—90°, 7'	—168°, 2'	$\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}} = 2,130$
R _m	541'	611'	1010'	

La dispersion naturelle est bien la même que celle mesurée dans l'éther, on a en effet dans ce cas

$$\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}} = 2,125.$$

On voit de plus que le camphène est un peu plus actif magnétiquement que le pinène ⁽²⁾, la dispersion rotatoire magnétique restant du même ordre. On prévoit donc que, quels que soient les carbures qui composent le camphène, ils ne sauraient vérifier la loi de Wiedemann.

Hydratation du camphène sous l'influence de l'acide acétique. — La méthode a été indiquée par Bertram et Wahlbaum ⁽³⁾; elle consiste à traiter le camphène par un mélange d'acide acétique et d'une petite quantité d'acide

⁽¹⁾ Les mélanges plus riches en pinène possèdent la dispersion anormale.

⁽²⁾ Perkin trouve le contraire, ce qui n'a rien d'étonnant, le camphène étant assez mal défini.

⁽³⁾ BERTRAM et WAHLBAUM, *Journal für praktische Chemie*, t. IX, 1894, p. 1-15.

sulfurique étendu; on chauffe quelques heures à 50°-60°; on sépare l'acétate formé en jetant dans l'eau. On lave et l'on saponifie par la potasse alcoolique; en distillant l'alcool et précipitant par l'eau, on recueille de l'isobornéol. C'est un solide blanc, fondant après purification à 212° en tube fermé, c'est-à-dire au même point que le β -bornéol gauche. Cet isobornéol est presque inactif dans les expériences de Bertram et Wahlbaum; celui que j'ai obtenu était totalement inactif (pour toutes les radiations). Ce résultat est inattendu, le camphène employé étant très actif $[\alpha]_D = -80^\circ$; la racémisation se produit peut-être sous l'influence de l'acide sulfurique. En tout cas, il est certain qu'on est en présence de l'isobornéol racémique; des travaux récents ont démontré qu'on pouvait le dédoubler en ses deux inverses optiques ⁽¹⁾. Je me suis borné à vérifier qu'il donnait par oxydation du camphre inactif et que son pouvoir rotatoire magnétique était le même que celui du bornéol naturel.

PRÉPARATION DU BORNÉOL PAR LES DÉRIVÉS MAGNÉSIENS.
— *Résultats antérieurs.* — Les dérivés organomagnésien se sont révélés, depuis leur découverte, comme un instrument de recherches excellent dans les synthèses chimiques. Leur aptitude à entrer en réaction avec une quantité de corps, le caractère même de ces réactions qui toutes s'effectuent presque à la température ordinaire et dans des milieux la plupart du temps neutres, les désignait dès l'origine comme seuls capables d'élucider la constitution des corps compliqués que sont les dérivés halogénés du pinène. Sans remonter plus loin que 1900, on savait à cette époque que le pinène donnait un chlorhydrate assez stable, fondant vers 130°, le camphène un chlorhydrate beaucoup moins stable fondant vers 155°; le

(1) PICKARD et LITTLEBURY, *Chem. Soc.*, t. XCI, p. 1973-1981.

bornéol et l'isobornéol donnaient deux corps de même formule que les précédents et qui semblaient identiques entre eux. Wagner et Brickner ⁽¹⁾ (1899) essayèrent de simplifier la question, ils crurent avoir démontré que ces composés se ramenaient à deux : 1° le chlorure de bornyle représenté par le chlorhydrate de pinène; 2° le chlorure d'isobornyle représenté par le chlorhydrate de camphène, le bornéol donnant, quand on le traitait par PCl_5 , du chlorure d'isobornyle. Les arguments de Wagner et Brickner ont été très bien analysés par A. Hesse ⁽²⁾ qui a montré qu'aucune preuve sérieuse n'avait été apportée à l'appui de ces affirmations.

L'emploi des organomagnésiens devait donner des résultats plus intéressants. Dans une communication de MM. Barbier et Grignard ⁽³⁾ (1904) la formation de petites quantités de bornéol à partir du chlorhydrate de pinène était indiquée. Les auteurs n'avaient pas réussi à transformer tout le chlorhydrate en dérivé magnésien; la plus grande partie du chlorhydrate avait été au contraire retrouvée intacte.

L'année suivante (1905) une communication préliminaire de M. A. Hesse paraissait sur le même sujet ⁽⁴⁾, suivie un an plus tard par la publication (en collaboration avec Volland et Kempe) d'un grand Mémoire qui contenait une foule de résultats intéressants.

M. Hesse avait résolu complètement la question : 1° il transformait totalement le chlorhydrate de pinène en un produit exempt de chlore, mélange de bornéol (80 pour 100)

⁽¹⁾ WAGNER et BRICKNER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXII, 1899, p. 2032, 25.

⁽²⁾ A. HESSE, *Ber.*, t. XXXIX, 1, 1906, p. 1127. Dans le Mémoire, on trouvera l'indication d'autres travaux touchant la même question.

⁽³⁾ BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 840.

⁽⁴⁾ A. HESSE, *Patentanmeldung*, H. 34 107, mars 1905; *Berichte (loc. cit.)*, 1906.

avec un carbure (20 pour 100); 2° il transformait totalement le chlorhydrate de camphène en un mélange de carbures, de bornéol et d'isobornéol ($\frac{2}{3}$ du premier, $\frac{1}{3}$ du second). Il résultait de ses travaux : 1° que le chlorhydrate de pinène était le chlorure de bornyle; 2° que le chlorhydrate de camphène n'était pas le chlorure d'isobornyle.

Les indications de Wagner et de Brickner n'étaient qu'en partie confirmées. Ces résultats et d'autres moins importants pour le sujet qui nous occupe étaient le fruit d'une centaine de préparations; l'auteur et ses collaborateurs avaient inventé des méthodes de dosage de tous les corps en expérience : chlorhydrate, camphène, etc. . . , bornéol et isobornéol. En particulier, se basant sur une réaction signalée par Bertram et Wahlbaum, ils montraient qu'on pouvait doser l'un à côté de l'autre le bornéol et l'isobornéol; si l'on chauffe le mélange des deux alcools avec de l'acide sulfurique et de l'alcool méthylique, l'isobornéol donne un éther oxyde $C^{10}H^{17}.O.CH^3$, le bornéol, dans certaines conditions bien définies, n'étant pas ou peu touché. De la quantité d'éther-oxyde formée (dosée par une méthode spéciale) on déduisait la quantité d'isobornéol et par différence celle de bornéol. Ils trouvaient ainsi les résultats que j'ai donnés, à savoir : 1° le bornéol préparé par le chlorhydrate de pinène ne contient pas d'isobornéol (dans certains essais, on en trouve quand même 1 à 5 pour 100); 2° le bornéol préparé par le chlorhydrate de camphène contient $\frac{1}{3}$ d'isobornéol. Ces résultats étaient suffisants pour donner quelque espoir au sujet de la préparation industrielle du bornéol et par suite du camphre par cette méthode. Aussi l'auteur a-t-il pris plusieurs brevets dont on trouvera l'indication dans le *Chemisches Centralblatt* (1906 et années suivantes).

Comme il arrive souvent, j'ai commencé à m'occuper de cette question sans connaître les recherches de M. Hesse. J'ai d'ailleurs employé de suite le bromhydrate de pinène

que je croyais plus apte à entrer en réaction que le chlorhydrate. Ce n'est qu'après avoir obtenu des résultats positifs que j'ai fait la bibliographie de la question et appris ainsi qu'elle avait été complètement traitée au point de vue chimique pour le chlorhydrate. Une seule chose manque au Mémoire de M. Hesse, c'est l'étude de l'oxydation du bornéol; je montrerai plus loin, en effet, que la connaissance du pouvoir rotatoire du camphre ainsi obtenu est tout à fait fondamentale.

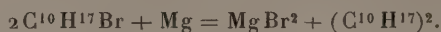
Je vais exposer les résultats obtenus avec le bromhydrate; je serai ainsi amené à analyser d'un peu plus près dans le Mémoire de M. Hesse les points essentiels pour l'étude physique des corps obtenus. Il va sans dire que je ne songe à réclamer aucune priorité; aussi bien la *formation* seule du bornéol m'ayant intéressé, je n'ai accordé qu'une importance secondaire aux questions de rendement ⁽¹⁾; je n'ai donc pas repris l'ensemble des déterminations indispensables pour doser les corps accessoires (camphane, etc.); j'ai simplement vérifié que le produit obtenu dans la réaction était exempt de brome; le bromhydrate avait donc complètement disparu ⁽²⁾.

ACTION DU MAGNÉSIUM ET DE L'OXYGÈNE SUR LE BROMHYDRATE DE PINÈNE. — Le bromhydrate de pinène $C^{10}H^{17}Br$, dissous dans l'éther, est introduit par petites fractions dans un ballon contenant des copeaux de magnésium sous l'éther anhydre. La réaction ne commence pas la plupart du temps toute seule; il faut l'amorcer, comme un grand nombre d'autres semblables, en ajoutant pour commencer un peu de bromure d'éthyle par exemple. Dès qu'elle est amorcée, elle continue très régulièrement; on peut

(¹) Ceci pour bien indiquer l'absence de toute préoccupation d'ordre industriel. L'emploi du bromhydrate suffirait d'ailleurs à le montrer.

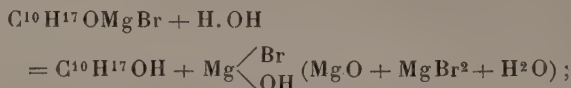
(²) Les résultats principaux de cette étude ont paru dans les *Comptes rendus*, t. 150, 11 avril 1910, p. 925.

admettre, comme il est d'usage, qu'il s'est formé le composé $C^{10}H^{17}MgBr$. La dissolution du Mg n'est d'ailleurs pas complète; une partie du bromhydrate réagit, en effet, sur le magnésium pour donner, suivant la réaction de Würtz,



$(C^{10}H^{17})^2$ est le dibornyle (hydrodicamphène).

La réaction étant finie, on fait passer de l'oxygène sec; il s'absorbe avec un léger dégagement de chaleur, on peut admettre qu'il s'est formé $C^{10}H^{17}OMgBr$. Quand l'oxygène ne s'absorbe plus (2 heures environ), on jette le produit dans l'eau glacée

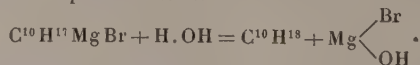


on obtient ainsi du bornéol qui reste dissous dans l'éther, en même temps que le dibornyle. La solution étherée est séparée à la façon ordinaire; on chasse l'éther au bain-marie; on obtient un résidu plus ou moins solide qui contient: 1° du bornéol; 2° du dibornyle (1).

On sépare les deux corps par entraînement à la vapeur d'eau, le bornéol passe; le dibornyle, beaucoup moins volatil, reste dans le ballon.

Dans le but de voir si l'entraînement à la vapeur d'eau produisait des séparations, j'ai toujours recueilli en deux fois le produit entraîné. Par exemple, sur une opération donnant 100^g de bornéol, on recueille les $\frac{4}{5}$ en une fois,

(1) J'ai déjà dit que le bromhydrate avait disparu. Quand les produits employés ne sont pas secs (ou exempts d'alcool), il se forme en outre du camphane $C^{10}H^{18}$ par la réaction



Le camphane passe à l'entraînement avec le bornéol. On l'élimine par cristallisation.

le $\frac{1}{5}$ restant est recueilli à part. Les deux fractions (80^e et 20^e) sont dissoutes dans l'éther de pétrole et, pour chacune d'elles, on enlève de temps en temps le bornéol cristallisé. On constate ainsi que le *bornéol préparé par cette méthode n'est pas un corps homogène* : 1^o les deux fractions fournies par l'entraînement à la vapeur d'eau ne sont pas semblables; 2^o les propriétés du bornéol qui cristallise varient constamment au cours de la cristallisation.

J'ai opéré d'abord avec le bromhydrate de l'essence de pin d'Alep; $[\alpha]_{578} = +34^{\circ}, 00$.

Le bromhydrate a été cristallisé dans l'alcool; le nombre des cristallisations n'a aucune importance; le bromhydrate cristallisé une fois (F. 87^o) m'a donné les mêmes résultats que le bromhydrate cristallisé six fois (F. 94^o).

Pour chaque bornéol, j'ai pris le point de fusion et le pouvoir rotatoire. Le point de fusion, après une cristallisation, est d'environ 204^o-205^o; on peut le faire monter encore de quelques degrés par d'autres cristallisations; on est donc bien en présence de bornéol déjà très pur. Le pouvoir rotatoire varie d'une façon systématique. J'indique dans le Tableau suivant les résultats des mesures pour la raie jaune du mercure.

	Cristallisations		
	1 ^{re} dépôt.	2 ^e dépôt.	3 ^e dépôt.
1 ^{er} bornéol entraîné $[\alpha]_{578} = +2^{\circ}$.	+ 4 ^o , 4	+ 2 ^o , 5	- 2 ^o , 5
2 ^e » $[\alpha]_{578} = +7^{\circ}$.	+ 10 ^o , 3	+ 5 ^o , 7	

On voit que le bornéol peut être considéré comme un mélange de deux corps : 1^o un corps gauche plus volatil et plus soluble (le premier bornéol entraîné est moins actif, le dernier bornéol déposé est gauche); 2^o un corps droit moins volatil et moins soluble.

Or, si l'on se reporte à ce que j'ai indiqué à propos du bornéol préparé par réduction du camphre, les propriétés précédentes sont exactement celles d'un mélange de

bornéol droit et d'isobornéol gauche. S'il en est ainsi : 1° la dispersion d'un des bornéols droits doit être supérieure à celle du bornéol α ; 2° le mélange doit donner par oxydation du camphre droit.

Dispersion. — J'ai mesuré la dispersion sur un bornéol soigneusement recristallisé fondant à 208° et dont le pouvoir rotatoire pour la raie jaune du mercure était

$$[\alpha]_{578} = + 9^{\circ}, 50 \text{ (dans l'éther);}$$

la dispersion, mesurée par le rapport

$$\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}} = 2,17;$$

celle du bornéol α est, comme nous l'avons vu 1,97. Si l'on cherche, pour le bornéol réduit du camphre droit, la dispersion correspondant à $[\alpha]_{578} = + 9^{\circ}, 50$, on trouve 2,205, c'est-à-dire une valeur légèrement plus forte. Nous verrons tout à l'heure une explication de cette différence.

Oxydation. — L'oxydation a été réalisée sur un grand nombre d'échantillons, soit au moyen de l'acide chromique en solution acétique, soit au moyen de l'acide azotique. Les résultats obtenus sont légèrement variables; on peut cependant en dégager des conclusions générales : 1° le camphre obtenu par oxydation des divers bornéols est toujours très actif; 2° son pouvoir rotatoire, mesuré dans l'éther et pour la raie jaune du mercure est compris entre $+ 46^{\circ}, 5$ et $+ 48^{\circ}, 5$; 3° l'oxydation du premier bornéol entraîné donne un camphre constamment moins actif que celui préparé avec le deuxième bornéol. Par exemple, l'oxydation d'un bornéol $[\alpha]_{578} = 0$ donne un camphre $[\alpha]_{578} = + 47^{\circ}$; celle du bornéol $[\alpha]_{578} = + 9^{\circ}, 5$, un camphre $[\alpha]_{578} = + 48^{\circ}, 5$.

On voit que les résultats concordent. *La faible activité du bornéol préparé avec le bromhydrate de pinène tient à ce qu'il est mélangé d'isobornéol gauche.*

Le camphre ainsi obtenu, quoique très actif, n'a pas l'activité optique du camphre naturel. J'ai vérifié d'abord qu'il avait *sa dispersion rotatoire*. On est donc en présence d'un mélange de camphre droit et de camphre gauche. Il est par conséquent nécessaire que l'un au moins des bornéols α ou β soit mélangé avec son inverse optique; si l'on avait en effet un mélange de bornéol α^+ et de bornéol β^- , l'oxydation devrait donner du camphre droit ($[\alpha]_{578} = +57^\circ$). Il n'en est pas ainsi; donc le mélange doit contenir en plus, soit du bornéol α , soit du bornéol β^+ , soit les deux. Je vais montrer que les mesures de dispersion rotatoire sont capables de renseigner sur ce fait et qu'elles permettent, étant donné un mélange des deux bornéols α et β de trouver : 1° le pouvoir rotatoire de chacun des corps; 2° leur proportion dans le mélange.

COMPOSITION DU BORNÉOL DE SYNTHÈSE. NOUVELLE APPLICATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE FONDÉE SUR LA DISPERSION ROTATOIRE. — Nous avons vu plus haut que les bornéols α et β étaient différemment solubles dans l'éther de pétrole. Étant donné alors un mélange quelconque renfermant les deux bornéols α et β , il est possible d'en extraire, par cristallisation, différentes fractions à pouvoir rotatoire et à dispersion différents. Le problème est alors analogue à celui que nous avons traité pour les essences de térébenthine; il est cependant plus simple; il s'agit ici en effet du mélange de deux corps dont les deux dispersions sont connues à l'avance. Je vais montrer que, dans ce cas, il n'est pas nécessaire de tracer la courbe de dispersion tout entière, mais qu'il suffit de mesurer la rotation

pour deux couleurs seulement, pour les deux raies jaune et indigo du mercure par exemple.

On mesure, pour chaque mélange fourni par la cristal-

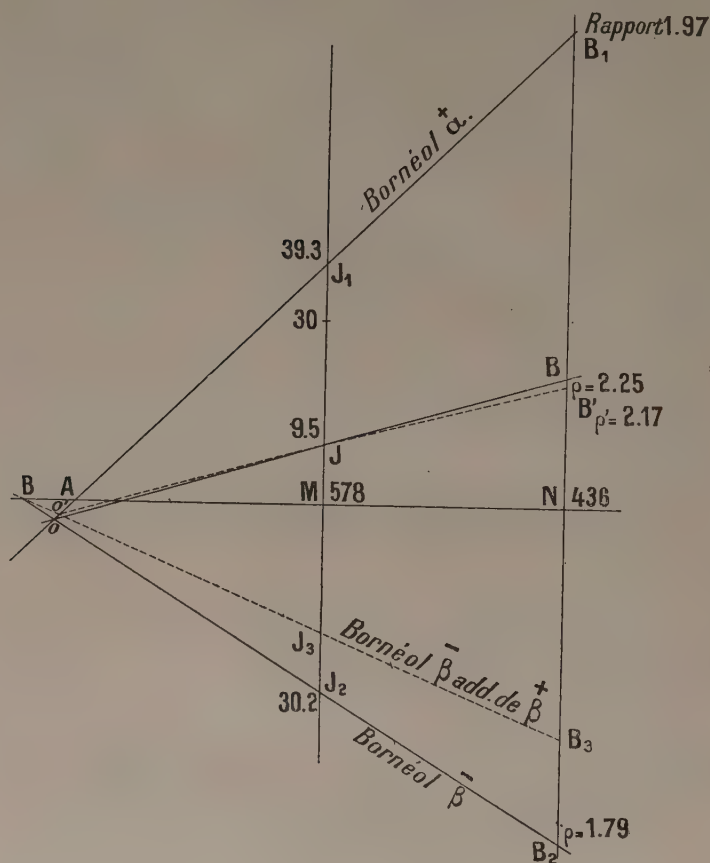


Fig. 7.

lisation, le pouvoir rotatoire pour les raies 578 et 436; on porte ces valeurs sur les deux ordonnées correspondantes: soient J et B les points obtenus (*fig. 7*). La loi de Biot indique simplement que les droites telles que JB sont

concourantes. Elles passent toutes par un même point O, point de rencontre des droites relatives aux bornéols α et β , composants du mélange. J'ai tracé par exemple, sur le graphique ci-joint (en traits pleins) les deux droites relatives aux bornéols α et β , puis celle d'un de leurs mélanges obtenu par réduction du camphre droit et dont le pouvoir rotatoire est $MJ = [\alpha]_{578} = +9^{\circ},5$; pour la raie 436, on a pour le même mélange

$$NB = [\alpha]_{436} = +21^{\circ},$$

rapport $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}} = 2,205$. Toutes les droites relatives aux mélanges des deux mêmes bornéols passent par le point O et, pour avoir la rotation B correspondant à une certaine rotation J donnée à l'avance, il suffit de joindre OJ.

Il est facile de voir ce qui se passe si l'un des bornéols est mélangé à son inverse optique. Supposons qu'au bornéol β on ajoute une certaine quantité de bornéol β^+ , le pouvoir rotatoire de ce bornéol diminue, mais *sa dispersion reste constante*; donc la droite relative à ce bornéol continue à passer par le point B où $J_2 B_2$ rencontrait l'axe des λ ; c'est une droite telle que $J_3 B_3$. Si l'on a affaire alors aux mélanges de ce bornéol β ainsi additionné de son inverse avec le bornéol α pur, les droites relatives à ces mélanges passeront, non plus par O, mais par O', point situé sur OA entre O et A. Si l'on cherche alors la rotation NB' correspondant à un pouvoir rotatoire $MB = [\alpha]_{578} = +9^{\circ},5$, on voit que O'J passe au-dessous de B. Donc, à pouvoir rotatoire égal pour le jaune, *le bornéol de synthèse est moins dispersif que le bornéol préparé par réduction du camphre droit*. C'est précisément le résultat des mesures faites sur les deux bornéols.

Si l'on construit les droites telles que JB' pour les mélanges obtenus dans la préparation du bornéol, on constate

qu'elles passent par un même point O'. Il suffit de chercher deux droites passant par O' et détachant sur MJ et NB deux ordonnées dont les rapports soient respectivement 1,97 (bornéol α) et 1,79 (bornéol β); les rotations (J) correspondantes indiqueront les pouvoirs rotatoires respectifs des deux bornéols dans le mélange. On trouve ainsi que le bornéol préparé à partir du bromhydrate de l'essence d'Alep est un mélange : 1° *de bornéol α droit pur*; 2° *de bornéol β gauche mélangé de bornéol β droit*; la rotation du bornéol β dans le mélange doit être égale à 21° (au lieu de 30°, 2). Le mélange de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = +9^{\circ},5$ renferme alors $\left\{ \begin{array}{l} x \text{ de bornéol } \alpha \\ 1-x \text{ de bornéol } \beta \end{array} \right.$

$$9,5 = x \times 39,3 - (1-x)21,$$

$$60,3x = 30,5; \quad x = 1 - x = 0,5.$$

Le bornéol ainsi préparé renferme la moitié d'isobornéol.

Si l'on oxyde alors le mélange, le bornéol α donne du camphre de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = +57^{\circ}$; le bornéol β donne du camphre dont le pouvoir rotatoire est réduit dans la proportion $\frac{21}{30,2} = 0,7$, c'est-à-dire $[\alpha]_{578} = +40^{\circ}$; le camphre total a comme pouvoir rotatoire

$$57 \times 0,5 + 40 \times 0,5 = 48^{\circ},5.$$

L'accord avec les résultats donnés par l'oxydation est surprenant.

Les résultats sont identiques avec l'essence gauche française; le bromhydrate est un peu moins actif, le camphre également $[\alpha]_{578} = -45^{\circ}$. Le bornéol est un mélange en proportions égales de bornéol α et de bornéol β , les deux bornéols étant mélangés tous les deux à une certaine quantité de leurs inverses optiques.

COMPARAISON DES RÉSULTATS DONNÉS PAR LE BROMHYDRATE DE PINÈNE (RÉSULTATS PRÉCÉDENTS) ET PAR LE CHLORHYDRATE (HESSE). — Le bornéol préparé par le chlorhydrate de pinène ne contient d'après M. Hesse que des traces d'isobornéol (au plus 5 pour 100 dans certains essais). Il est intéressant de comparer aux résultats précédents, en particulier à ceux concernant le pouvoir rotatoire du bornéol, les indications tirées du Mémoire de l'auteur.

M. Hesse part d'un chlorhydrate gauche $[\alpha]_D = -26^{\circ}3'$ (dans l'alcool). Le bornéol bien recristallisé (F. 208° - 209°) donne $[\alpha]_D = -11^{\circ}6'$, c'est-à-dire un pouvoir rotatoire égal à celui du bornéol préparé par le bromhydrate. Le dosage indique 5 à 6 pour 100 d'isobornéol.

« La faible rotation du bornéol doit être attribuée : en partie à la présence de l'hydrodicamphène qui tourne fortement à droite et qui avait été séparé aussi bien que possible du bornéol par entraînement à la vapeur d'eau, et en partie aussi à la présence de faibles quantités d'isobornéol » (*loc. cit.*, p. 1152).

Un autre essai est indiqué avec un chlorhydrate gauche bien recristallisé, $[\alpha]_D = -29^{\circ}2'$. *Le bornéol est séparé en quatre fractions successives par cristallisation dans l'éther de pétrole.* Les pouvoirs rotatoires sont

	I.	II.	III.	IV.
$[\alpha]_D \dots$	$-7^{\circ}34'$	$-5^{\circ}34'$	$-3^{\circ}2'$	$-3^{\circ}41'$

D'après l'auteur, l'eau mère serait dextrogyre et contiendrait de l'hydrodicamphène. Ce dernier carbure est en effet de signe contraire à l'essence employée ($[\alpha]_{578} = -42^{\circ}$ et $+35^{\circ}$ pour les deux essences que j'ai utilisées).

Je ne saurais m'associer tout à fait aux conclusions de M. Hesse. L'hydrodicamphène bout à 325° et n'est pour ainsi dire pas entraîné par la vapeur d'eau. De plus, dès l'instant que le bornéol fond à 209° , il ne contient plus d'hydrodicamphène, qui fond à 85° . Deux hypothèses

restent seules possibles : 1° le bornéol préparé par le chlorhydrate est effectivement du bornéol α ; sa rotation est les $\frac{11}{37}$ de celle du bornéol naturel; son oxydation donnera du camphre dont le pouvoir rotatoire est les $\frac{44}{37}$ de celle du camphre naturel, soit 17° environ dans l'éther; 2° le bornéol contient effectivement plus d'isobornéol, auquel cas le pouvoir rotatoire du camphre est notablement plus grand. Il suffirait de supposer que la méthode de dosage de l'auteur conduit à une teneur trop faible en isobornéol. J'ai déjà dit que nulle part M. Hesse n'avait indiqué les résultats de l'oxydation du bornéol. Comme sa méthode de dosage est actuellement la *seule méthode chimique* permettant de doser séparément le bornéol et l'isobornéol, il serait intéressant de vérifier : 1° si le bornéol du chlorhydrate a ou non la dispersion du bornéol naturel α ; 2° si son oxydation donne du camphre très actif. *Je me propose de faire ces vérifications.*

CONCLUSIONS DU PRÉCÉDENT CHAPITRE. — Il est possible de préparer du camphre artificiel très actif et cela sous les deux formes droite et gauche. La dispersion du camphre obtenu est *identique* à celle du camphre naturel; il est donc probable que celui-ci est, au point de vue optique, un corps pur. Or, il s'écarte considérablement de la règle de Wiedemann. Celle-ci est donc inexacte, même dans l'étendue seule du spectre visible.

Les recherches dans le spectre visible nous ont amenés à reconnaître l'importance des mesures de la dispersion rotatoire, seule caractéristique d'une espèce chimique donnée. Sur ces mesures, on peut fonder une méthode d'analyse physique permettant : 1° de décider si un mélange de corps actifs contient deux ou plusieurs composants; 2° de trouver dans le cas de deux composants le pouvoir rotatoire et la proportion de chacun d'eux. L'application de cette méthode a permis d'arriver au dosage

des pinènes dans l'essence de térébenthine et des bornéols dans un de leurs mélanges, deux cas où les méthodes chimiques actuelles ne donnaient que des résultats incomplets ou inexacts.

TROISIÈME PARTIE.

Mesures dans le spectre ultraviolet.

Nous venons de voir dans tout ce qui précède que les corps actifs dérivés des huiles essentielles ne suivaient pas la loi de Wiedemann. La différence entre les deux dispersions présente, pour les corps à dispersion rotatoire normale, une allure systématique; elle est d'autant plus grande qu'on se rapproche plus du violet. Il était donc indiqué de faire des mesures pour des radiations ultraviolettes. Un préliminaire indispensable était l'étude de la transparence des substances employées.

a. Renseignements sur l'absorption des corps employés. — Les études sur l'absorption des substances organiques appartenant à la série terpénique comprennent un certain nombre de Mémoires dont on trouvera l'analyse dans l'Ouvrage de Kayser⁽¹⁾. Ces travaux sont dus surtout à Hartley et Huntington⁽²⁾; comme ces auteurs ont opéré sur des huiles essentielles quelconques, j'ai jugé nécessaire d'étudier l'absorption des corps que j'employais. Je me suis borné d'ailleurs à photographier le spectre de l'arc au mercure : 1° à travers l'air; 2° à travers une

(¹) KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, t. III, p. 159.

(²) HARTLEY et HUNTINGTON : I, *Proc. roy. Soc.*, t. XXXI, 1880, p. 1-26; II, *Proc. roy. Soc.*, t. XXXVII, 1881, p. 676-678; III, *Proc. roy. Soc.*, t. XXXIX, 1881, p. 153-168.

épaisseur donnée du corps étudié. Celui-ci était généralement contenu dans une cuve à faces de quartz de 1^{cm} d'épaisseur. Pour les épaisseurs plus faibles, j'ai pris une série de cuves fermées par des lames minces de gypse. Le gypse, malgré quelques indications contraires laisse passer, sous l'épaisseur de 1^{mm}, toutes les raies de l'arc au mercure. Dans le but d'opérer sous des épaisseurs variables, j'ai employé l'artifice connu de la cuve en coin ; il a l'avantage de montrer si l'absorption est unilatérale ou sélective ; il permet de déterminer avec une assez grande approximation la place d'une bande d'absorption.

Les solides ont été étudiés en solution dans l'éther ou l'alcool méthylique, très transparents dans tout le domaine étudié. Toutes les photographies ont été faites de la façon suivante : la cuve contenant le liquide ou la solution est placée contre la fente du spectroscope et n'en recouvre que la moitié ; on a ainsi, sur la plaque photographique, à la fois le spectre entier et les raies qui ont traversé la substance.

Résultats. — 1° Tous les corps étudiés sont absorbants dans l'ultraviolet ; 2° les carbures non saturés (pinène, limonène, camphène) sont très absorbants ; leurs hydrures sont considérablement plus transparents. La saturation (disparition des doubles liaisons) diminue l'absorption dans des proportions très grandes, les mêmes rapports lient le camphre et ses produits d'hydrogénation (bornéols) ; 3° l'absorption est unilatérale pour la plupart des corps étudiés, sauf pour le camphre, l'hydrure de limonène (corps saturés) et probablement le β -pinène (non saturé) :

On trouvera dans le Tableau suivant ce qui se rapporte en particulier à chacun des corps.

Pinènes α et β C¹⁰ H¹⁶.

1^{cm}. Le spectre passe jusqu'à 313 μ .

1^{mm}. Le spectre passe jusqu'à 290 μ .

L'absorption est nettement unilatérale pour le pinène α . Elle est à allure différente pour le pinène β ; celui-ci semble posséder aux environs de 280 une bande d'absorption; l'absorption générale ultraviolette est gênante pour les observations; il est probable que, sur un échantillon plus pur la bande d'absorption serait plus facile à mettre en évidence; nous verrons d'ailleurs que l'étude de la rotation naturelle du corps conduit aussi à supposer son existence.

Hydrure de pinène $C^{10}H^{18}$.

1^{cm} . Le spectre passe tout entier, absorption unilatérale à partir de 240μ .

Limonène $C^{10}H^{16}$.

1^{cm} . Absorption à partir de 366μ . Absorption unilatérale.

1^{mm} . Absorption à partir de 297μ . Absorption unilatérale.

Hydrure de limonène $C^{10}H^{20}$.

1^{cm} . Absorption à partir de 240μ . Bande à 265μ .

Camphène $C^{10}H^{16}$ (dans l'éther. Concentration = 20).

1^{cm} . Absorption à partir de 297μ . Absorption unilatérale.

Hydrure de camphène $C^{10}H^{18}$ (dans l'éther; C = 20).

1^{cm} . Absorption à partir de 245μ . Absorption unilatérale.

Camphre $C^{10}H^{16}O$ (dans CH^4O ; C = 27).

1^{cm} . Absorption à partir de 334μ . Bande d'absorption à 290μ , visible sous 1^{mm} .

Bornéol $C^{10}H^{18}O$ (dans CH^4O ; C = 50).

1^{cm} . Absorption à partir de 254μ . Absorption unilatérale.

La bande d'absorption du camphre a été signalée récemment (1); elle avait échappé à Hartley; il a confirmé son existence dans un travail paru depuis le commence-

(1) BALY, MARSDEN et STEWART, *Philosophical Transactions*, t. LXXXIX, 1906, p. 979.

ment de ces recherches ⁽¹⁾; cette existence infirme certaines conclusions des premiers Mémoires de l'auteur (*loc. cit.*); il avait signalé en effet que l'absorption de tous les composés organiques saturés était unilatérale, la molécule du corps devant renfermer, pour donner une bande d'absorption, au moins deux doubles liaisons. L'hydrure de limonène possède une bande d'absorption; il est également saturé ⁽²⁾.

Des résultats précédents on peut tirer quelques indications utiles. Comme les mesures doivent être faites sous une épaisseur pas trop faible (1^{cm} environ) pour avoir des valeurs appréciables de la rotation naturelle, il sera inutile d'étudier les carbures trop absorbants; le limonène en particulier est à éliminer. J'ai utilisé les deux pinènes (jusqu'à 313^μ) et leur hydrure (dans tout le spectre). L'étude du camphre s'étant révélée comme très intéressante dans le spectre visible, ce corps possédant de plus une bande d'absorption, il était nécessaire de l'étudier dans tout le spectre ultraviolet. Je l'ai employé en solution dans l'alcool méthylique; l'hexane absorbe en effet énergiquement à partir de 297^μ et l'éther est gênant à cause de sa volatilité.

MESURES. — I. *Pinène α*. — Il a été étudié sur le pinène de l'essence d'Alep (2^{cm}):

λ.	436.	404.	366.	334.	313.
Rotation naturelle...	16° 45'	26° 37'	26° 35'	34° 15'	40° 00'
Rotation magnétique.	6° 38'	»	10° 6'	»	13° 58'

En admettant les nombres donnés pour la dispersion

⁽¹⁾ HARTLEY, *J. Chem. Soc.*, t. XCIII, 1908, p. 961-965.

⁽²⁾ La bande d'absorption est à peu près à la même place que celle du cymène; le temps m'a manqué pour vérifier: 1° si le cymène s'hydrogénait; 2° si le limonène régénéré d'une de ses combinaisons donnait le même hydrure.

dans le spectre visible, on a pour l'ultraviolet :

λ .	436.	404.	366.	334.	313
Dispersion naturelle...	2,02	2,48	3,21	4,13	4,77
Dispersion magnétique.	1,94	»	2,95	»	4,19

Les deux dispersions continuent à s'écarter.

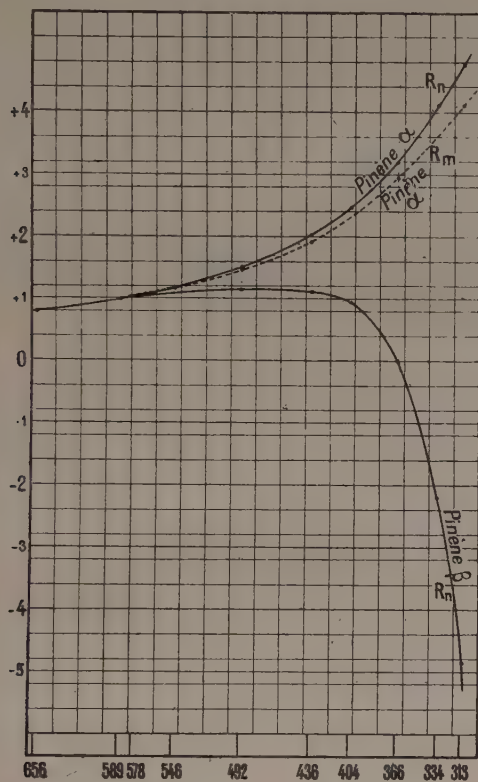


Fig. 8.

II. Pinène β . α_D^{25} :

λ .	436.	404.	366.	334.	313.
Rotation naturelle...	$-4^{\circ}12'$	$-3^{\circ}37'$	± 0	$+8^{\circ}15'$	$+18^{\circ}15'$
Rotation magnétique.	$7^{\circ}21'$	»	$11^{\circ}32'$	»	$16^{\circ}5'$

On voit que la rotation naturelle, ayant passé par un minimum dans le spectre visible, croît, s'annule et devient positive pour les deux dernières raies ; elle est donc nettement anormale. L'augmentation rapide de la rotation semble d'ailleurs indiquer l'influence d'une bande d'absorption très rapprochée. J'espère revenir sur ce fait. La rotation magnétique reste normale. Les relations trouvées dans le spectre visible se conservent ; l'activité magnétique du β -pinène est un peu plus grande que celle de l' α -pinène, la dispersion étant légèrement supérieure. L'absorption dont l'influence est si grande sur la rotation naturelle semble à peine agir sur la rotation magnétique. La règle de Wiedemann n'a donc bien pour le corps aucune signification. La figure 8 représente (en traits pleins les dispersions naturelles des deux pinènes, en traits pointillés la dispersion magnétique du pinène α).

III. *L'hydrure de pinène.* — La rotation naturelle a été étudiée sur l'hydrure actif droit, la rotation magnétique : 1° sur l'hydrure actif ; 2° sur un hydrure inactif et un hydrure gauche obtenus par hydrogénation de l'essence américaine. Les mesures ont été faites sous 4^{cm}. J'indique seulement les rapports de dispersion :

λ .	436.	404.	366.	334.	313.	280.	265.	253.
Disp. nat..	2,15	2,71	3,74	5,10	5,98	9,66	12,10	14,5
Disp. mag.	1,95	2,33	2,98	»	4,30	5,75	6,60	7,68

Les deux dispersions s'écartent de plus en plus dans l'ultraviolet. Elles sont représentées par la figure 9.

IV. *Le camphre.* — Étudié en solution dans l'alcool méthylique.

A. *Rotation naturelle.* — Solution à concentration

26,83. Cuve de 4^{cm} ; les mesures sont possibles jusqu'à $334^{\mu\mu}$. J'indique en même temps les mesures dans

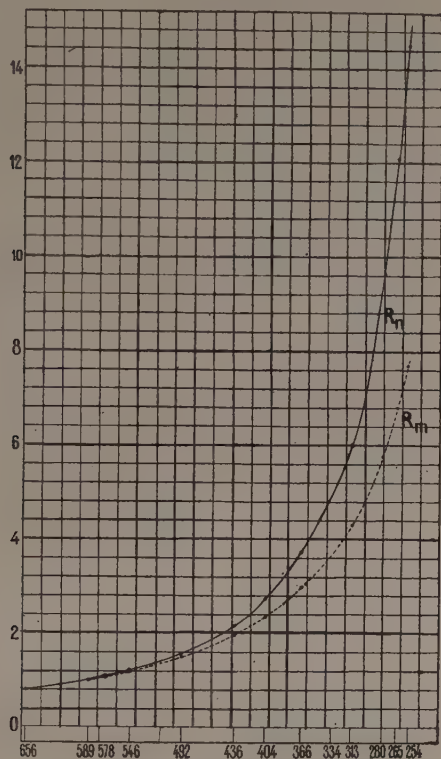


Fig. 9.

le spectre visible; celles-ci ont été faites en outre sous 20^{cm} .

λ .	589.	578.	546.	492.	436.	404.	366.	334.
α	$4^{\circ},54$	$4^{\circ},79$	$5^{\circ},78$	$8^{\circ},22$	$13^{\circ},8$	$19^{\circ},96$	$37^{\circ},24$	$91^{\circ},6$
$[\alpha]^{(1)}$.	$+42^{\circ},3$	$44^{\circ},7$	$53^{\circ},9$	$76^{\circ},6$	$128^{\circ},8$	$186^{\circ},2$	$347^{\circ},5$	855°
Disp. .	1	$1,055$	$1,27$	$1,81$	$3,04$	$4,40$	$8,20$	$20,2$

(¹) Si l'on compare les nombres fournies par les mesures de rotation naturelle sur les solutions dans l'éther, l'hexane et l'alcool méthylique, on voit que :

1° Le pouvoir rotatoire déduit de la solution dans l'alcool est très

Après 334 μ , l'absorption est si grande que les mesures ne sont possibles que sur des cuves très minces. La même solution dans une cuve de 1 $^{\text{mm}}$ donne pour la raie 313 une rotation de 7°, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire $[\alpha] = +2600^\circ$ (rapport à la raie D = 61 environ) quand on s'approche de la bande, le pouvoir rotatoire naturel prend donc *des valeurs positives très grandes*.

La même cuve de 1 $^{\text{mm}}$ m'a servi à étudier la rotation pour les raies situées *de l'autre côté de la bande*. Les rotations observées sont *négatives* et très élevées :

λ .	265.	254.	247.
α	-5°	-4°, 5	-4°
$[\alpha]$	-1800°	-1650°	-1500°

inférieur à celui des deux autres (42,3 au lieu de 54 pour la raie D);

2° La dispersion est au contraire plus forte (le rapport de dispersion pour 436 est 3,04 au lieu de 2,93). Ces deux faits s'expliquent en remarquant que le pouvoir rotatoire spécifique du camphre en solution dans l'alcool méthylique varie avec la dilution; la variation n'est pas du même ordre pour toutes les raies, la dispersion n'est donc pas constante; elle doit *diminuer* quand la concentration augmente.

Les expériences d'Arndsen, faites sur les solutions dans l'alcool éthylique, mettent en évidence la variation de la dispersion; cependant celle-ci *augmente* en même temps que la concentration; il était nécessaire de vérifier qu'il n'en était pas de même pour les solutions dans l'alcool méthylique.

J'ai utilisé à cet effet deux solutions différentes de camphre; les mesures ont été faites seulement pour les deux raies 578 et 436; je rappelle que dans l'éther

$$[\alpha]_{578} = +57^\circ;$$

le rapport de dispersion, mesuré par le rapport des deux rotations correspondantes, est 2,77. Les résultats des mesures sont les suivants :

Solution I...	C = 23,30	$[\alpha]_{578} = +44,25$	Disp. = 2,87
Solution II...	C = 43,96	$[\alpha]_{578} = +47^\circ, 5$	Disp. = 2,84

Le pouvoir rotatoire augmente avec la concentration, la dispersion au contraire diminue.

Si l'on suppose que le pouvoir rotatoire est une fonction linéaire de la concentration [ce qui n'est pas tout à fait exact (voir VOGEL, *loc. cit.*)], on trouve que le pouvoir rotatoire, calculé pour le camphre, est 54,7, la dispersion 2,79.

On voit quelle est l'influence considérable de l'absorption sur la rotation naturelle; celle-ci devient nettement anormale au voisinage de la bande. Nous allons voir qu'il n'en est pas de même pour la rotation magnétique (¹).

B. *Rotation magnétique.* — J'ai étudié celle-ci :

- 1° Sur le camphre actif dans le spectre visible;
- 2° Sur le camphre inactif dans toute l'étendue du spectre.

J'ai déjà eu l'occasion de montrer que la rotation magnétique de la variété active d'un corps était la même que celle de la variété inactive.

Je l'ai vérifié aussi pour le camphre. De plus, les valeurs calculées pour la rotation magnétique du camphre à partir des mesures faites sur les solutions d'alcool méthylique sont les mêmes que celles déduites de l'étude des solutions dans l'éther et l'hexane.

(¹) Le pouvoir rotatoire naturel du camphre dans l'ultraviolet a déjà été étudié par Nutting (*Ph. Review*, t. XVII, 1903, p. 1); le camphre est dissous dans l'alcool *éthylique*, les mesures faites par une méthode de compensation s'étendant précisément jusqu'à 334 μ .

L'allure générale de la courbe est jusque-là à peu près la même que celle qu'on peut déduire de mes mesures; la dispersion est toutefois beaucoup moindre (11,7 au lieu de 20,2 pour 334 μ). On ne peut tirer de ce désaccord aucune conclusion, les expériences de Nutting n'étant pas directement comparables aux miennes; cependant elles sont, dans le spectre visible, en désaccord complet avec celles de Vogel et d'Arndsen :

1° La solution du camphre employée ($C = 30$) possède d'après l'auteur un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 52,4$ (Arndsen 45,65, Vogel 45,7);

2° Le pouvoir rotatoire pour la raie 441 est 117,2 (Arndsen 134,4 pour $\lambda 438$).

La grande différence dans la dispersion est d'ailleurs remarquée par l'auteur :

« La valeur très différente obtenue par Arndsen pour la longueur d'onde 438 doit tenir à un petit déplacement de la bande d'absorption dû à une trace d'impureté ou à un camphre isomérique. »

Exemple. — Solution de camphre inactif dans CH_4O :

Camphre.....	26 ^g , 31			
Alcool.....	18 ^g , 10	$d = 0,882.$	$C = 52,62$	
	$\lambda.$	578.	436.	
Rotations.....		410'	756'	
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O.....		488	910	
Valeurs précédentes	{	Éther.....	483	908
		Hexane.....	490	914

Dans ces conditions, on peut étudier la rotation magnétique sur le camphre inactif. Jusqu'à 334μ , j'ai pris une cuve de 2^{cm} à faces de verre. Les résultats sont les suivants :

	$\lambda.$	589.	436.	366.	334.
Dispers. magn. de CH_4O	1	1,91	2,80	3,45	
Dispers. magn. du camphre....	1	1,95	2,95	3,66	

La dispersion est à peine supérieure à celle de l'alcool méthylique. Si l'on se reporte aux nombres indiqués pour la raie D (p. 90) on voit qu'une solution de camphre est toujours plus active que l'alcool méthylique pur. La différence est à peu près, pour une solution à concentration 25 (de 589μ à 334μ), de 15 pour 100.

A partir de 334μ , l'absorption est trop forte pour qu'on puisse continuer avec une cuve aussi épaisse. Les mesures dans le voisinage de la bande n'ont été possibles qu'avec une solution à concentration 25 environ et sous une épaisseur de 1^{mm} . Dans ces conditions, le champ de l'électro Weiss petit modèle devenait insuffisant. J'ai employé le grand électro Weiss du laboratoire (noyaux 17^{cm} , faces terminales 2^{cm} , trous de 7^{mm} , entrefer 5^{mm}); le champ ainsi obtenu, mesuré par la rotation de CS_2 , était de 26000 unités. Le courant était réglé à la valeur constante 40 ampères.

Les mesures n'ont été possibles que pour la raie 254;

j'ai dû, d'ailleurs, me borner à apprécier la différence entre l'alcool méthylique pur et le camphre.

La cuve de 1^{mm} d'épaisseur était fermée par deux lames de quartz, l'une droite, l'autre gauche, de 0^{mm},25 d'épaisseur; les mesures ont été faites avec le courant dans les deux sens (pose 12 minutes), les résultats sont les suivants :

Cuve vide. Rotation double.	4°,8	
Cuve avec CH ⁴ O (1 ^{mm})...	+ $\mathcal{R}$ 125,9	} 11°,6
»	- $\mathcal{R}$ 114,3	
Cuve avec C ¹⁰ H ¹⁶ O (1 ^{mm})...	+ $\mathcal{R}$ 126,4	} 12°,6
(C = 25,8).....	- $\mathcal{R}$ 113,8	
		} Rot. d. camphre, 7°,8
Rapport de dispersion..	CH ⁴ O	7,3
	Camphre	7,7

On voit que, comme pour les raies situées de l'autre

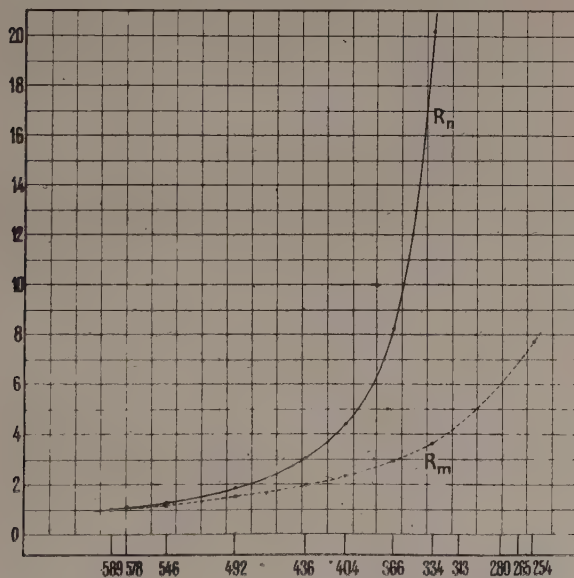


Fig. 10.

côté de la bande, la rotation de la solution est supé-

rieure à celle de l'alcool méthylique pur. La différence est du même ordre; il en résulte que, si la bande d'absorption exerce une influence sur la rotation magnétique, cette influence est certainement localisée dans un inter-

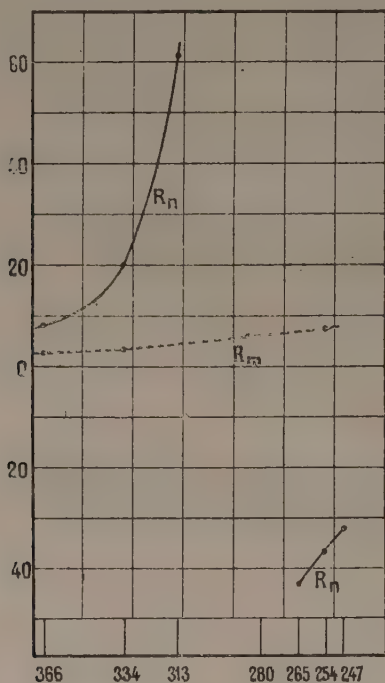


Fig. 11.

valle restreint. Dans toute l'étendue spectrale étudiée, le camphre se comporte, au point de vue du pouvoir rotatoire magnétique, comme un corps transparent. L'influence de l'absorption, si différente pour les deux phénomènes, montre bien que la loi de Wiedemann n'a plus aucune espèce de signification.

La figure 10 représente les deux courbes de dispersion du camphre.

La courbe de dispersion naturelle est tracée jusqu'à $0^{\mu},334$.

La figure 11 donne, à une échelle plus réduite, la courbe de dispersion naturelle dans toute l'étendue spectrale étudiée.

RÉSUMÉ DU TRAVAIL.

Dans une discussion préliminaire, nous avons montré que les expériences antérieures étaient insuffisantes pour décider si les deux dispersions naturelle et magnétique d'un même corps sont proportionnelles, que de nouvelles déterminations étaient indispensables et qu'il était nécessaire d'être certain de la pureté des corps employés.

I. Dans le but de reprendre les mesures sur des corps définis, nous avons indiqué une méthode *physique* applicable à l'étude des mélanges homogènes de corps actifs sur la lumière polarisée. Basée sur l'examen optique des produits de fractionnement (distillation, cristallisation); elle permet de savoir si un tel mélange contient deux ou plusieurs constituants; dans le cas d'un mélange de deux corps seulement, il est possible de connaître le pouvoir rotatoire et la proportion de chacun d'eux. Dans l'étude des mélanges des deux pinènes (α et β) et des deux bornéols (α et β) elle a donné des résultats que les méthodes chimiques actuelles étaient incapables de fournir.

II. Les mesures effectuées sur les carbures *définis* extraits des huiles essentielles (pinènes, hydrure de pinène, limonène), sur le camphre et ses dérivés ont montré que la loi de proportionnalité était tout à fait inexacte et que le résultat de Wiedemann était l'effet d'un pur *hasard*. Tous les corps étudiés présentent des dispersions rotatoires magnétiques voisines, les dispersions naturelles étant, même dans le spectre visible, considérablement différentes.

III. Tous les corps étudiés sont très absorbants dans l'ultraviolet. L'absorption agit considérablement sur la rotation naturelle et d'une façon beaucoup moins sensible sur la rotation magnétique. Certains des corps employés

(pinène β , camphre) présentent la dispersion naturelle *anormale*, la dispersion magnétique restant normale dans le domaine étudié. La loi de Wiedemann n'a donc plus aucune espèce de signification.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 octobre 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 27 octobre 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

INTRODUCTION.

	Pages.
Rotation naturelle	1
Rotation magnétique	2
Rotation magnétique des corps actifs	4
Règle de Wiedemann.....	5
Expériences de Disch.....	6
État de la question.....	10
Plan du travail.....	11

PREMIÈRE PARTIE.

<i>Chapitre I.</i> — Mesure de la dispersion rotatoire.....	12
Mesure pour une radiation homogène	13
Montage des appareils.....	15
Approximation sur la rotation naturelle	17
Mesures dans l'ultraviolet.....	18
<i>Chapitre II.</i> — Production du champ magnétique	23
Bobines	23
Électro-aimant. Étude du champ	28
Rotation magnétique des corps dissous.....	32
Approximation obtenue sur la rotation magnétique.....	34

DEUXIÈME PARTIE.

Choix d'une substance active.....	36
<i>Chapitre I.</i> — Les essences de térébenthine	37
Dispersion rotatoire des essences	40
Règle de Biot. Expression géométrique.....	42
Le térébenthène. Historique.....	45
Distillation des essences	51
Application de la règle de Biot (deux constituants)	53
Les deux pinènes	55

	Pages.
Cristallisation des essences	59
L'essence d'Alep. Pinène α	63
Composition des trois essences étudiées.	64
Étude du pinène α	66
Étude du pinène β	67
Étude d'une essence quelconque.	68
<i>Chapitre II.</i> — L'hydrure de pinène.	76
<i>Chapitre III.</i> — Le limonène.	79
<i>Chapitre IV.</i> — Le camphre	80
Solutions dans l'éther et l'hexane.	82
<i>Chapitre V.</i> — Les bornéols.	86
Bornéol α	86
Bornéol β . Obtention.	88
Solution dans l'éther	90
Mélanges des deux bornéols.	90
Pouvoir rotatoire du bornéol β	92
<i>Chapitre VI.</i> — Le camphre artificiel.	95
Préparation.	96
Le chlorhydrate de pinène.	98
Le bromhydrate	100
Le camphène.	101
Obtention du bornéol artificiel. Historique.	104
Obtention par le bromhydrate de pinène.	107
C'est un mélange	108
Sa composition.	111
Mesures sur le camphre artificiel <i>actif</i>	

TROISIÈME PARTIE.

Transparence des corps employés.	117
Mesures dans l'ultraviolet	120
Pinène α	120
Pinène β	121
Hydrure de pinène	122
Camphre	122
Résumé.	130

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Camphres et bornéols.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 octobre 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 27 octobre 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

